

# Clasificación de electrodos

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

Podemos determinar la concentraciones de alguna de las especies mediante la ecuación de Nernst, si conocemos el E de la celda.

<https://youtu.be/Zpr-O4ogFV0>

<https://www.youtube.com/watch?v=jJJsCml53z4>

<https://www.youtube.com/watch?v=uAPDVkt0kIM>

Uno de los ejemplos más útiles en el laboratorio es el uso del electrodos de vidrio para la medidas de pH (pH-metros). El mismo será descrito en el curso de laboratorio. De todas formas aquí describiremos otros electrodos convencionales que son capaces de medir pH.

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

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

# Clasificación de electrodos

## 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, el metal se encuentra en exceso y se considera constante y unitaria la concentración.

# Clasificación de electrodos

## - Ejemplos electrodo de cobre



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

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



# Clasificación de electrodos

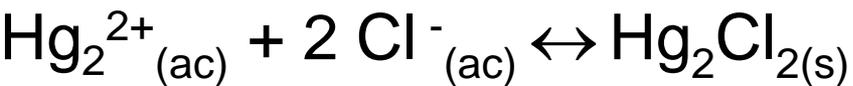
## Electrodos de segunda clase

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

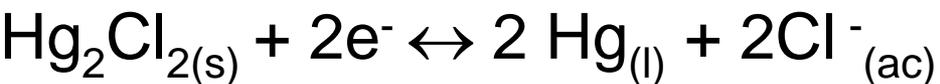
Ejemplos -----electrodo de mercurio/cloruro mercurioso



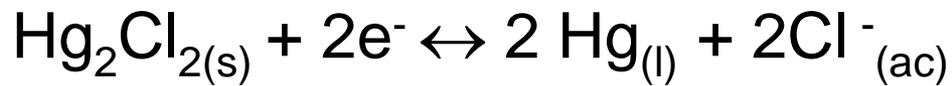
pero en presencia de  $\text{Cl}^{-}$  en el agua se forma un precipitado de cloruro mercurioso



por lo que reorganizando ambas reacciones resulta:



# Clasificación de electrodos

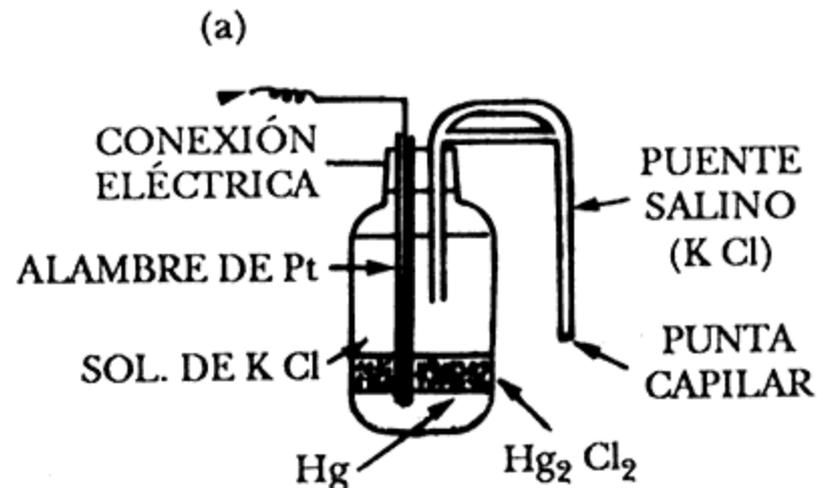


Esta reacción tiene la siguiente ecuación de Nernst asociada

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

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

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

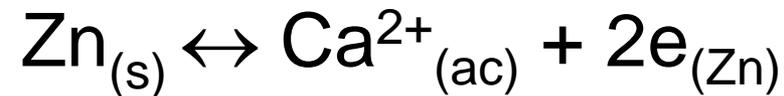
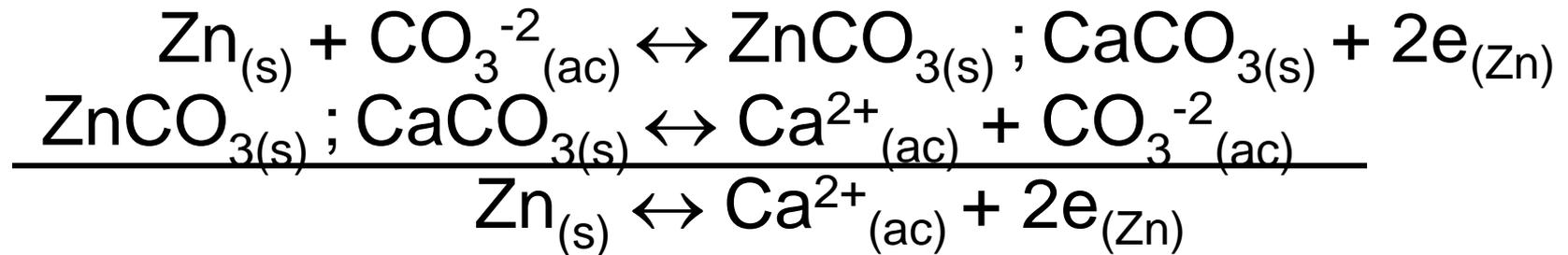


# Electrodos de tercera clase

Combinación de equilibrios para lograr reversibilidad no alcanzada

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

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



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

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

# Clasificación de electrodos

## Electrodos de tercera clase

Ejemplos -----electrodo de cinc/i3n magnesio

Se puede lograr el mismo resultado de otra manera:



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

Entonces los electrodos de tercera clase quedan dependientes de la concentraci3n del cati3n met3lico pero de otro metal diferente del inicial

# Clasificación de electrodos

## Electrodos de cuarta clase

### Primer Tipo

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



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

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

# Clasificación de electrodos

## Electrodos de cuarta clase

### Primer Tipo

Pt/MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>+2</sup> (variante de especies redox complejas)



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

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

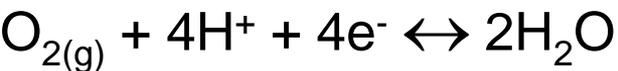
$$E^0_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2} - \text{ENH})} = 1.521 \text{ V}$$

# Clasificación de electrodos

## Electrodos de cuarta clase o electrodos redox

### Segundo Tipo

Pt/O<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O,H<sup>+</sup> (electrodos de gases)



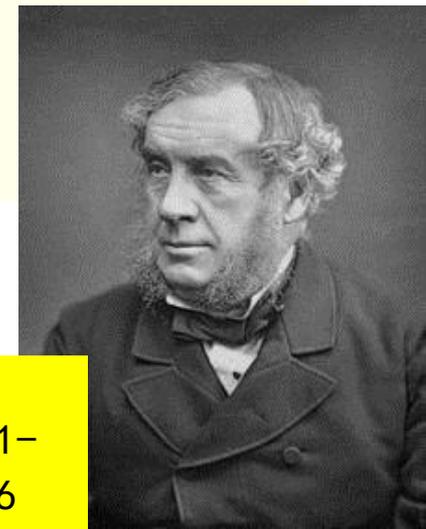
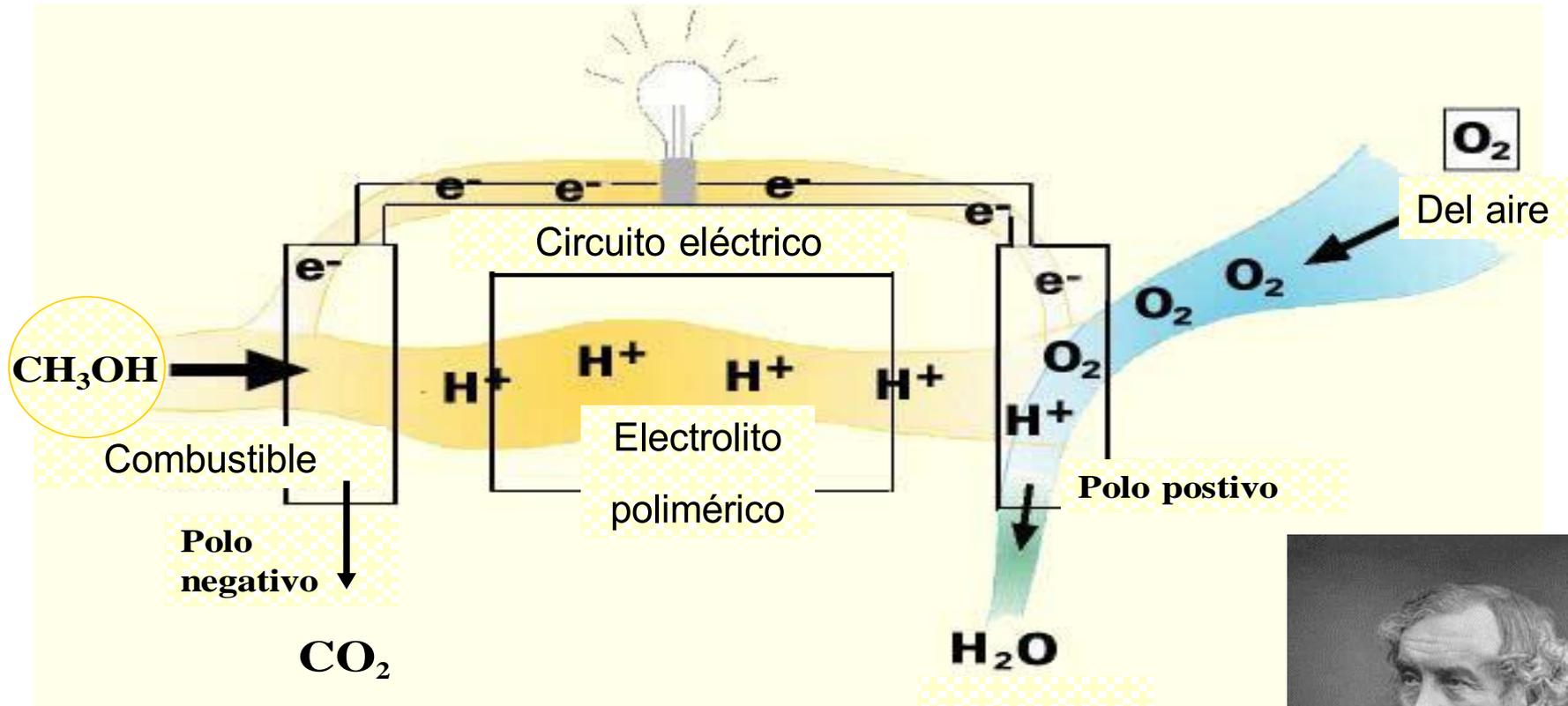
$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O-ENH})} = E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O-ENH})} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^4 p_{\text{O}_2}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} = E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O-ENH})} + \frac{RT}{4F} \ln (a_{\text{H}^+})^4 p_{\text{O}_2}$$

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

# Electrodos de cuarta clase

# PILAS DE COMBUSTIBLE

## El funcionamiento



William Grove  
11 de julio de 1811–  
1 de agosto de 1896

## El funcionamiento

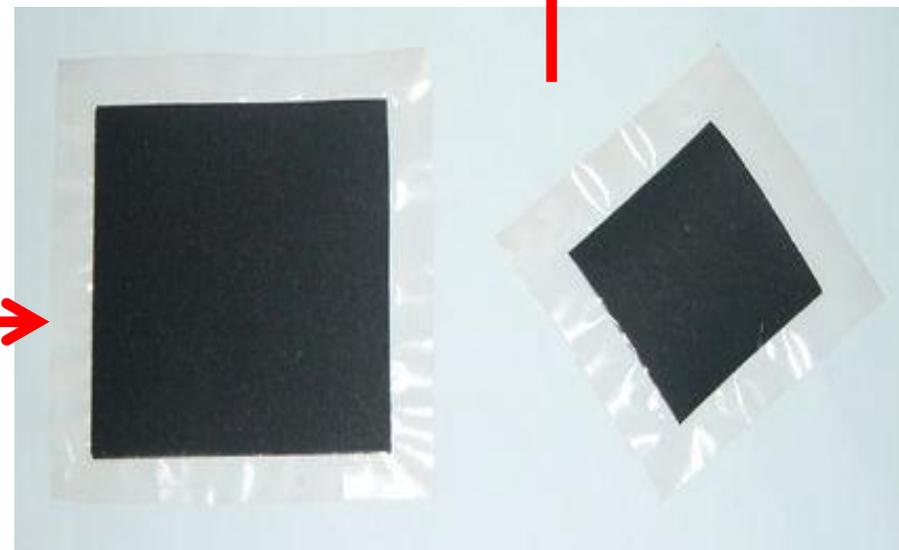
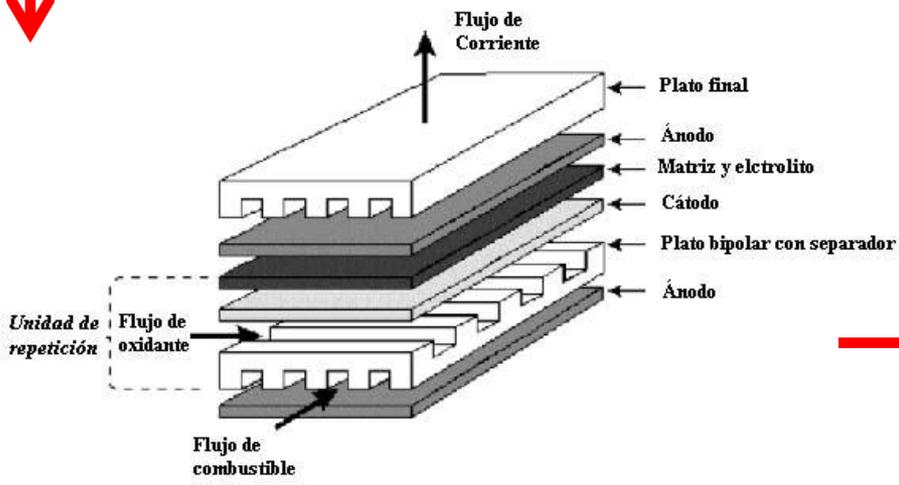
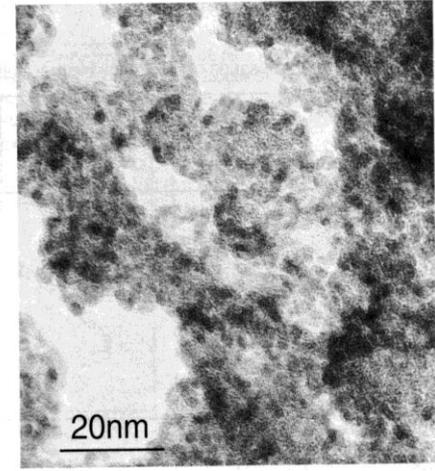
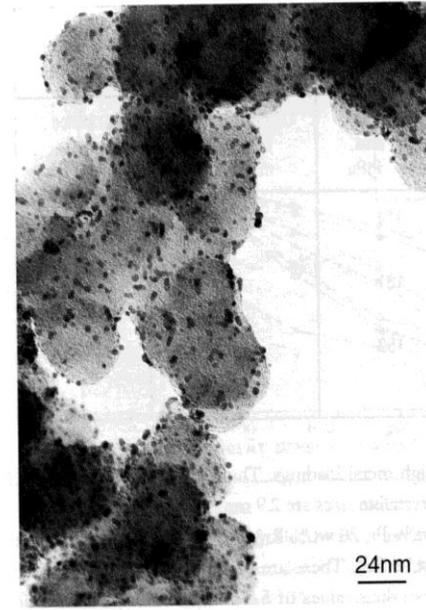
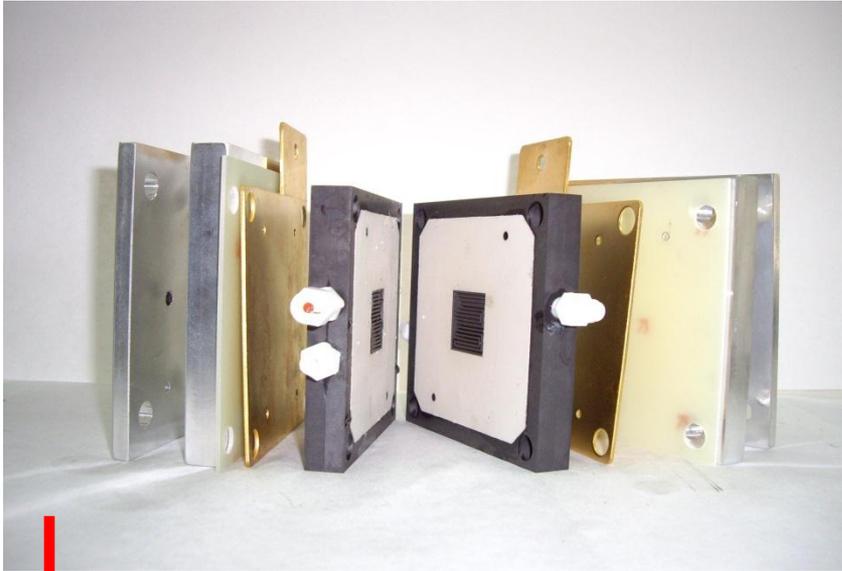


Hwexe

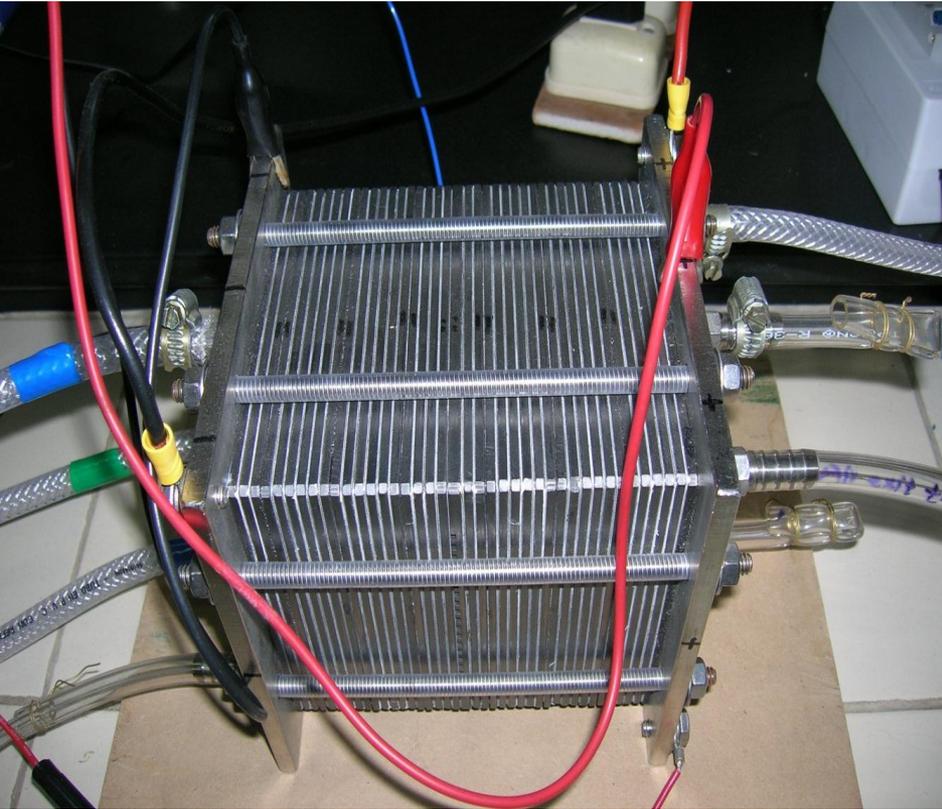
<https://www.youtube.com/watch?v=qTlirPZVEEE>

<https://www.youtube.com/watch?v=I6EKAH0b69s>

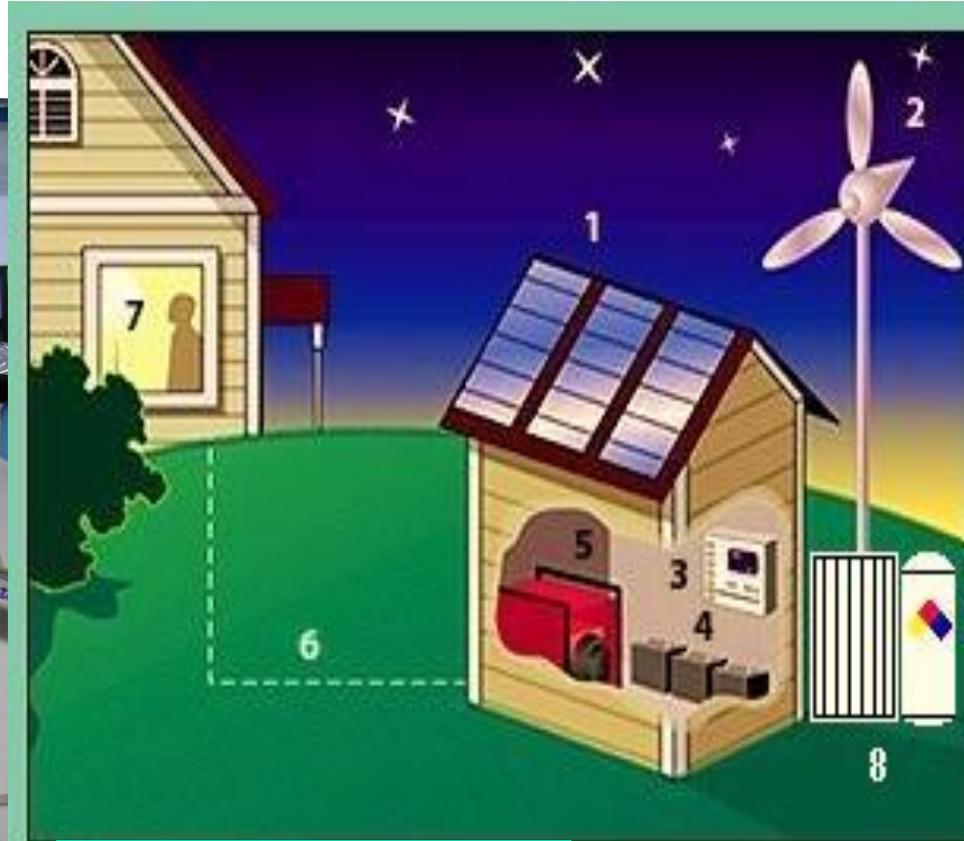
# PILAS DE COMBUSTIBLE



# PILAS DE COMBUSTIBLE



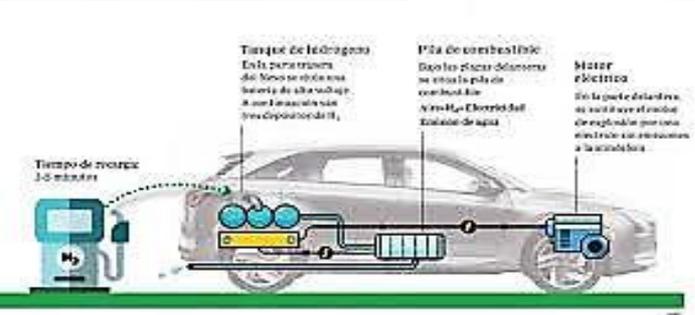
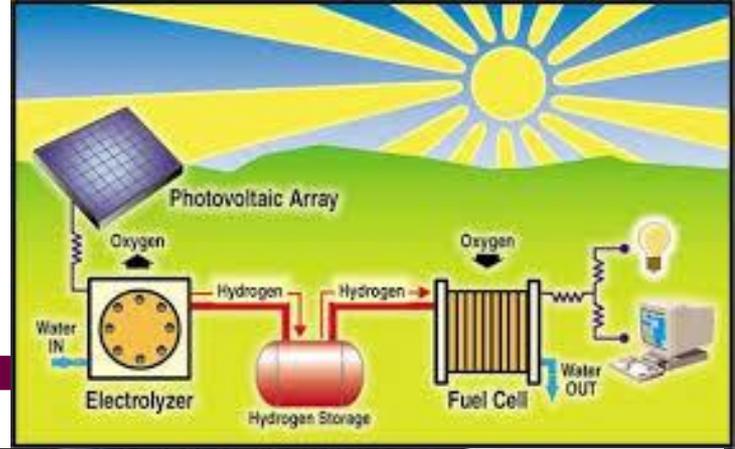
Batería de Combustible de nuestro Laboratorio de hidrógeno/aire constituida por 20 pilas. Potencial entregado 60-80 V, corriente entregada 40 – 60 A/cm<sup>2</sup>.



1. Paneles solares
2. Aerogenerador
3. Inversor
4. Pilas de hidrogeno
5. Generador
6. Cables subterráneos
7. Energía disponible
8. Electrolizador y almacenador

# Aplicaciones celdas de combustible

Reproductor MP3	Dispositivo móvil	Computadora portátil	Soldado	Manejo de materiales
0.1-1 W	2-5 W	15-30 W	25-150 W	500-1000 W



# Eficiencia en PILAS DE COMBUSTIBLE

De la misma forma a las máquinas térmicas, el **rendimiento** o **eficiencia** de una pila,  $\eta$ , es una magnitud adimensional del proceso, definida como el cociente de la energía que deseamos obtener de dicha pila y la energía que se debe transferir para su funcionamiento.

A diferencia con el tipo de máquina térmica considerada, la transferencia de estas energías se realizará exclusivamente en forma de trabajo eléctrico evaluado como  $\Delta G$  o mejor dicho como trabajo eléctrico reversible ( $= -\Delta G$ ).

La eficiencia termodinámica de una pila será el cociente entre la energía útil o deseada y la energía total o necesaria a suministrar:

$$\eta = \frac{\text{energía deseada}}{\text{energía necesaria}}$$

En realidad lo que sucede en una pila es en realidad mas bien una relación de potenciales calculables según vimos anteriormente

$$\eta = \frac{-\Delta G}{\Delta H} = \frac{n F E}{\Delta G + T \Delta S} = \frac{n F E}{-n F E + T \Delta S} \quad / \Delta H / = n F E_{\text{termoneutro}}$$

# Eficiencia en PILAS DE COMBUSTIBLE

$$\eta \text{ (máx)} = \frac{E_{\text{circuito abierto}}}{E_{\text{termoneutro}}}$$

donde se cumpliría como en el caso de máquinas térmicas que  $0 < \eta < 1$ , pero en el caso de las pilas sucede que muchas veces el signo del cambio de entropía nos haga cambiar la relación y hasta originarle signo negativo al rendimiento.

Si esa pila funciona **reversiblemente** el potencial es el de **circuito abierto**. Esto no sucede en realidad ya que la **corriente eléctrica** que surge (que es lo que interesa) del funcionamiento de la pila nos aleja de ese valor a consecuencia de la **irreversibilidad**. La irreversibilidad es una función compleja de la corriente eléctrica y la vamos a ir averiguando a lo largo de este curso. En general al **augmentar la corriente entregada** por la pila, **disminuye el valor de la diferencia de potencial generada** empezando del valor de potencial de circuito abierto y alcanzando el valor de **diferencia nula** al **máximo de corriente**. Esa es la condición de cortocircuito donde los potenciales de ambas semirreacciones (oxidación y reducción) se igualan.

$$\eta \text{ (real)} = \frac{E(I)}{E_{\text{termoneutro}}}$$

# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS

## Tipos de celdas galvánicas:

- 1- Células primarias (pilas)
- 2- Células secundarias (acumuladores)
- 3- Pilas de flujo y Pilas combustibles
- 4.- Pilas con electrodos no convencionales

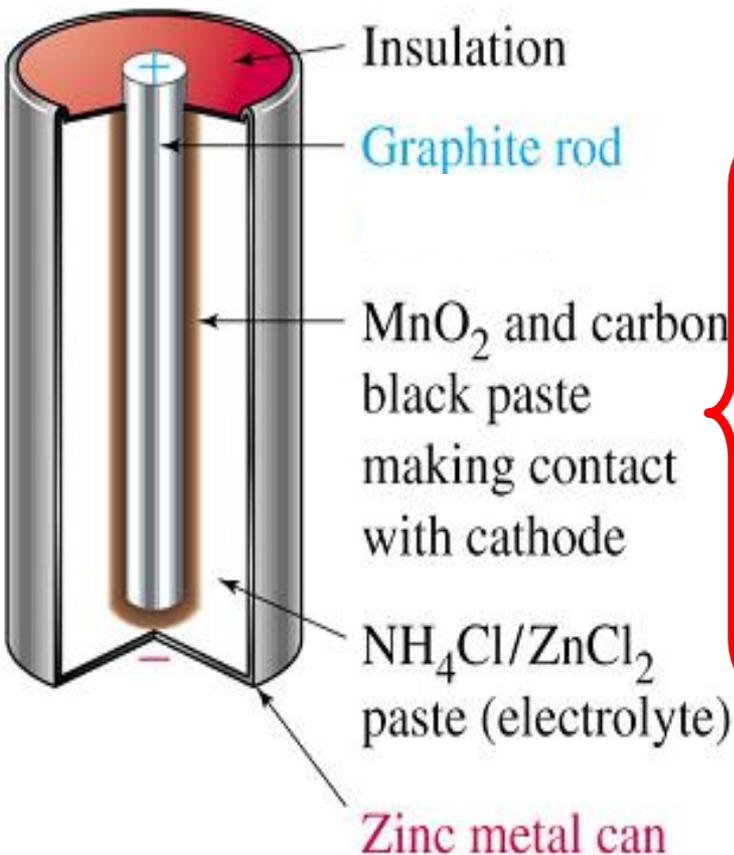
(selectivos iónicos, de membrana, etc)...se verán el Curso de Laboratorio (electrodo de pH).

## Algunos ejemplos de celdas comerciales:

- = Pilas secas (Leclanché)
- = Pilas secas alcalinas
- = Pilas de Ag y Zn (pilas botón)
- = Baterías de Pb-ácido
- = Pilas de Ni-Cd
- = Pilas Ni-MH
- = Pilas de Li-ión

# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS

## La celda de Leclanché (Pila seca)



*Reacción de electrorreducción:*



*Reacción Acido-base*



*Reacción de Precipitación :*



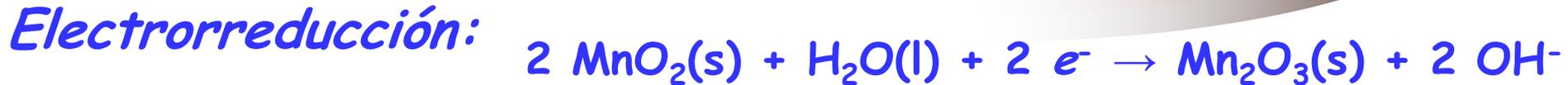
*Reacción de Electrooxidación:*



# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS

## Pilas secas alcalinas

- La pasta entre los electrodos contiene KOH en lugar de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- No se produce ningún gas



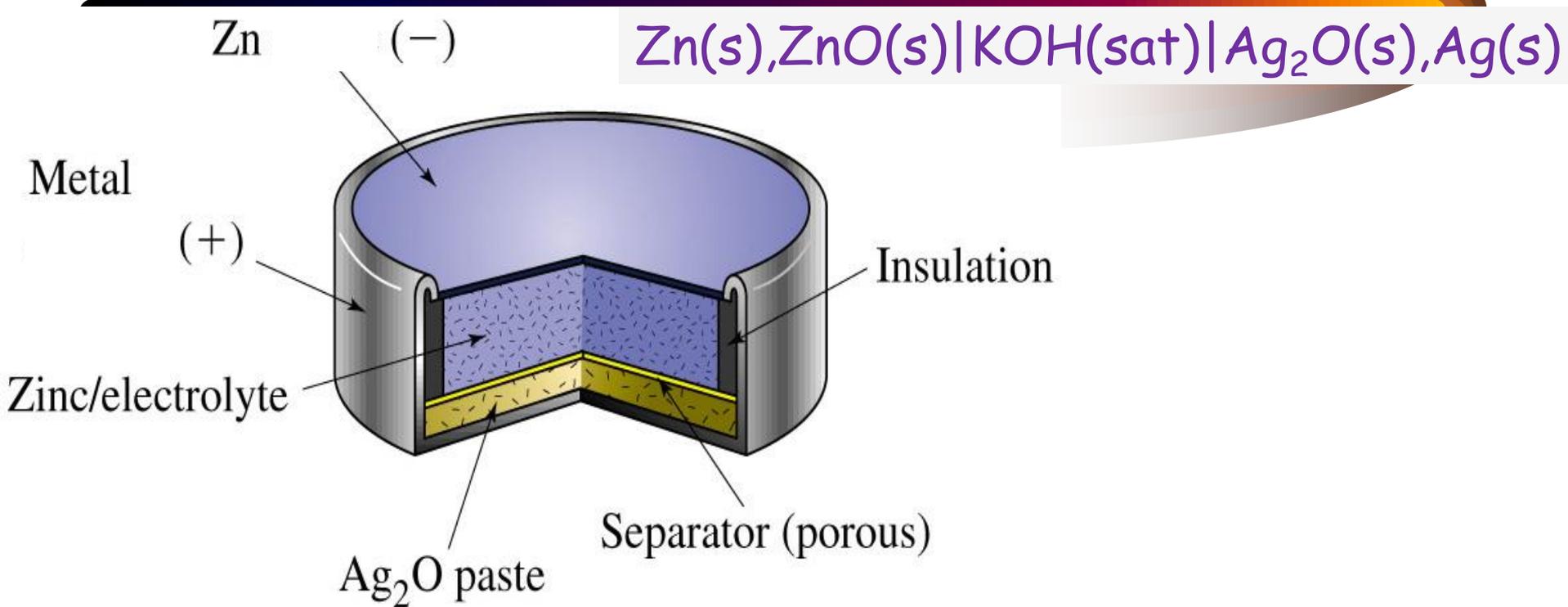
*La reacción de electrooxidación puede darse en dos pasos:*



- Es más cara pero tiene una vida más larga que la pila de Leclanché y proporciona mayor intensidad

# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS

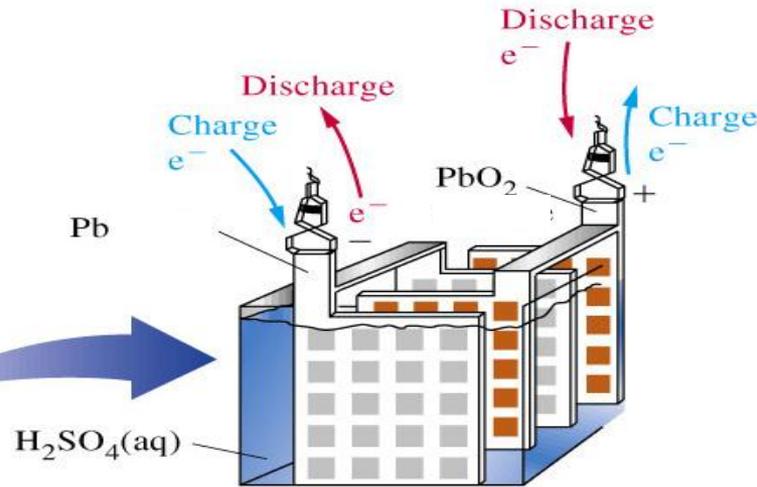
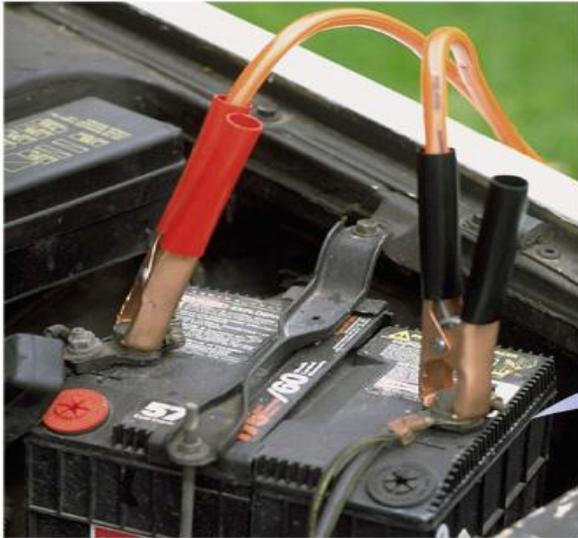
## Pilas de Ag y Zn (pilas botón)



# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS

## Batería de Plomo-ácido

Es el tipo de pilas secundaria más común:  
Batería de los coches



### *Electrorreducción:*



### *Electrooxidación:*



$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1.74 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) = 2.02 \text{ V}$$

# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

## Pilas de Níquel-Cadmio (son recargables)

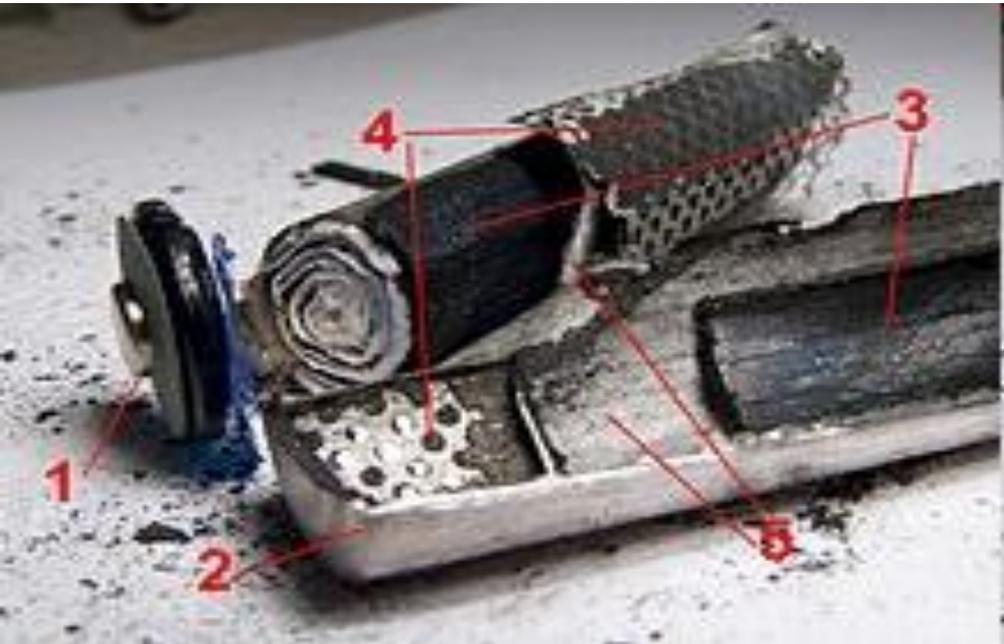
Estas pilas poseen como electrodo positivo níquel oxo-hidróxido (NiOOH)



$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO(OH)}} - E^{\circ}_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}} = 0.49 - (-0.81) = 1.30 \text{ V}$$



# Pilas de Níquel-MH



Celda Ni-MH tamaño AA:

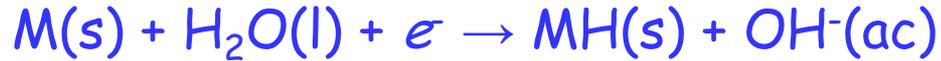
- 1 – Terminal positivo
- 2 – Carcasa negativa metálica (terminal negativo)
- 3 – Electrodo positivo
- 4 – Electrodo negativo con colector de corriente
- 5 – Diafragma conector.

Estas pilas poseen como electrodo positivo **níquel oxo-hidróxido (NiOOH)** similarmente al caso anterior.

Las pilas **Níquel-MH**, son un tipo de celda recargable similar a la níquel-cadmio. La gran diferencia es que usa una **aleación metálica capaz de absorber hidrógeno** como electrodo negativo en lugar de cadmio. Inicialmente se usó **paladio** o **magnesio**.

# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

La reacción en el electrodo negativo es



El proceso de carga se lee de izquierda a derecha y la reacción de descarga de derecha a izquierda.

La reacción en el electrodo positivo es la formación de NiOOH



El "metal" M en el electrodo negativo de la celda NiMH es realmente un compuesto intermetálico. El más común y activo cinéticamente es **AB<sub>5</sub>**, donde **A** es una tierra rara mezcla de Lantano, Cerio, Neodimio y praseodimio mientras que **B** es Níquel, Cobalto, Manganeso y Aluminio.

Otras aleaciones usadas con mayor capacidad termodinámica son **AB<sub>2</sub>**, donde **A** es titanio o Vanadio y **B** es Zirconio o Níquel modificado con Cromo, Cobalto o Hierro debido a su reducida vida.

# CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

## Pilas de iones litio (Li-ion)



Buscando un material liviano, ( $PA_{Li}$ : 7 g/mol) de baja densidad ( $\rho_{Li}$ : 0.534 g/cm<sup>3</sup>) y de potencial de reducción normal extremo se llegó al litio ( $E^0_{Li^+/Li}$ : -3.04 V vs. ENH) por ser el elemento de mayor facilidad de oxidación.

Las pilas de **Li-ion** utilizan un **ánodo de grafito** y un **cátodo de óxido de cobalto, trifilina** ( $LiFePO_4$ ) u **óxido de manganeso**.

Aquí en lugar de existir una reacción lo que hay es el movimiento del ion litio del polo positivo al negativo y viceversa (**intercalación**).

El litio se intercala entre las capas del compuesto produciendo una expansión de la misma. La intercalación de litio en TiS mostró un potencial de intercalación de 2 V vs.  $Li^+/Li$  alcanzando la capacidad teórica de 240 mAh/g.

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

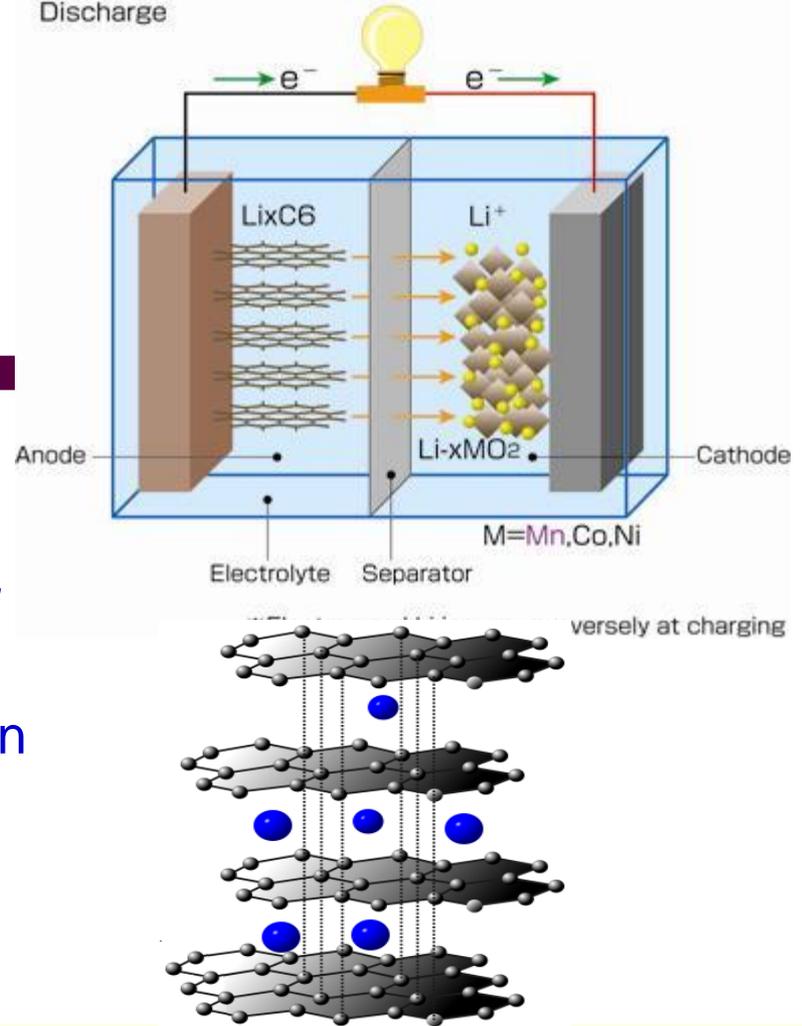
<https://www.youtube.com/watch?v=OvpzU8v57Hk>

# Pilas de iones litio

Las primeras baterías de litio recargables comerciales aparecieron a finales de la Década de 1980, (Exxon Company, cátodo  $\text{TiS}_2$ , Moli Energy, cátodo  $\text{MoS}_2$ ), utilizando electrolitos líquidos orgánicos.



En 1991, *Sony y Asahi Kasei* lanzaron la primera batería de ion litio comercial.

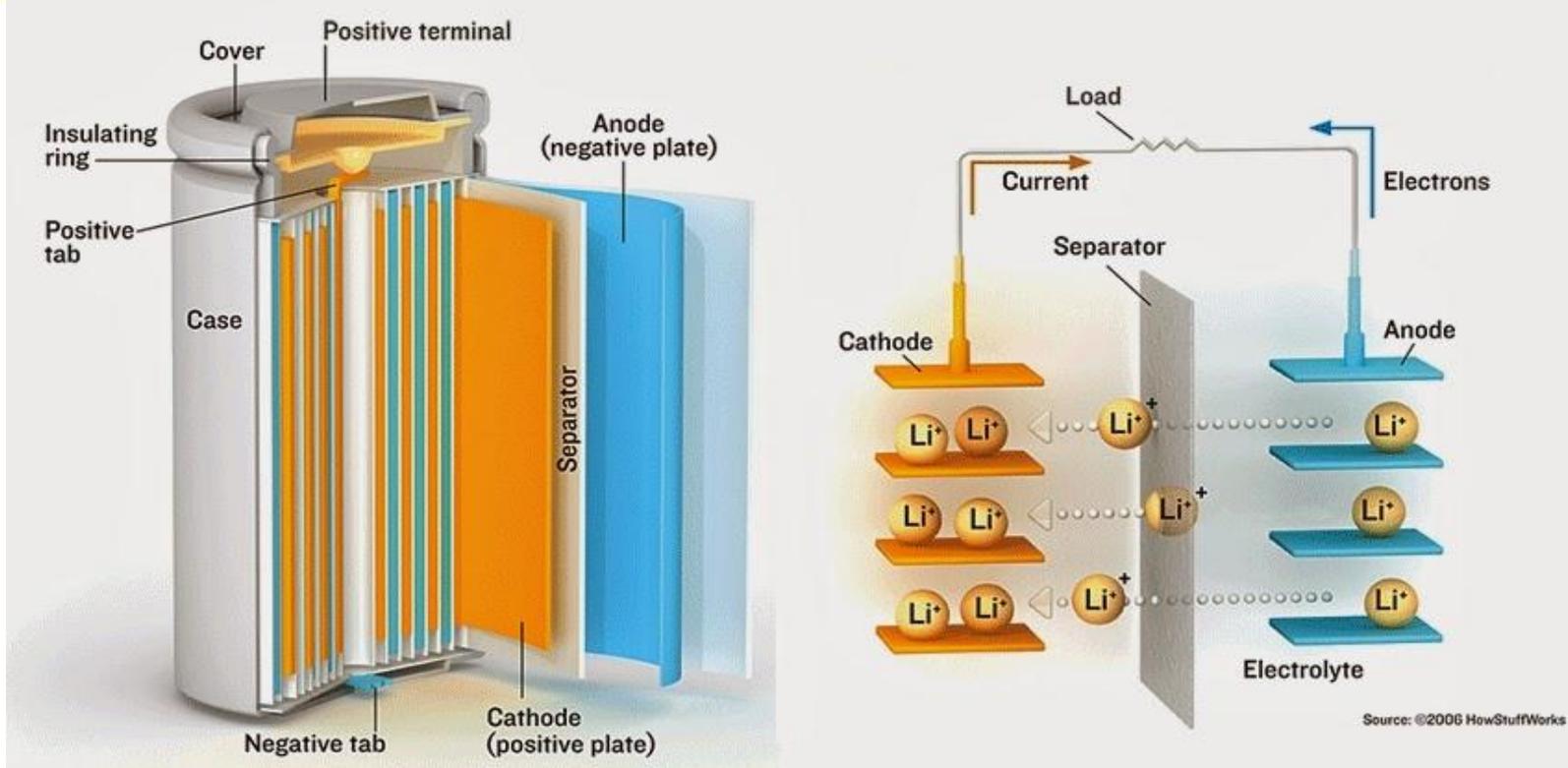


El reto fue lograr que la **intercalación electroquímica** trabajara **reversiblemente** con gran estabilidad y duración en el **ciclado** (carga y recarga). El proceso de reversibilidad ocurre en la estructura electrónica (para equilibrar la carga positiva de los iones de litio insertados) y en la estructura cristalina (para evitar que la red se derrumbe). Debido a ello se le incorporan compuestos de metales de transición.

# Pilas de iones litio

Yazami demostró que la intercalación electroquímica del litio en grafito era reversible. El electrodo de grafito es actualmente el electrodo más usado en baterías de ion litio comerciales.

Yoshino ensambló un prototipo de celda con material carbonoso en el que los iones litio podrían insertarse como un electrodo, y el óxido de litio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), estable en aire, como el otro electrodo que cierra el circuito. Mediante el uso de materiales sin litio metálico, la seguridad se mejoró dramáticamente.





**Positive Electrode  
(Cathode):**  
Lithium iron  
phosphate on  
aluminum terminal

**Electrolyte:**  
LiPF<sub>6</sub> in ethylene  
carbonate (EC)/  
dimethylcarbonate (DMC)



**Negative  
Electrode  
(Anode):**  
Graphite on copper  
terminal

Left to Right = Charging

Right to Left = Discharging

Goodenough, Whittingham y Yoshino han recibido el Premio Nobel de Química 2019 por el desarrollo y la creación de las baterías de iones de litio presentes hoy en la electrónica de consumo y en los vehículos eléctricos y por su aportación al uso de energías renovables.

