

Química

Licenciaturas en Biología, Bioquímica y Geología

Electroquímica

Reacciones Electroquímicas

Pares Galvánicos

Iónica y Actividad

Termodinámica Electroquímica



CONTENIDO

- 1.- Reacciones electroquímicas y redox.
- 2.- Pilas galvanicas.
- 3.- Potencial de circuito abierto de las pilas.
Potenciales de electrodo.
- 4.- Dependencia del potencial de circuito abierto con las concentraciones. Ecuación de Nernst.
- 5.- Clasificación y Tipos de pilas.
- 6.- Celdas de combustible.
- 7.- Iónica y actividad.
- 8.- Termodinámica electroquímica.



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{react}]^{\circ}}{[\text{prod}]^{\circ}}$$

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



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**

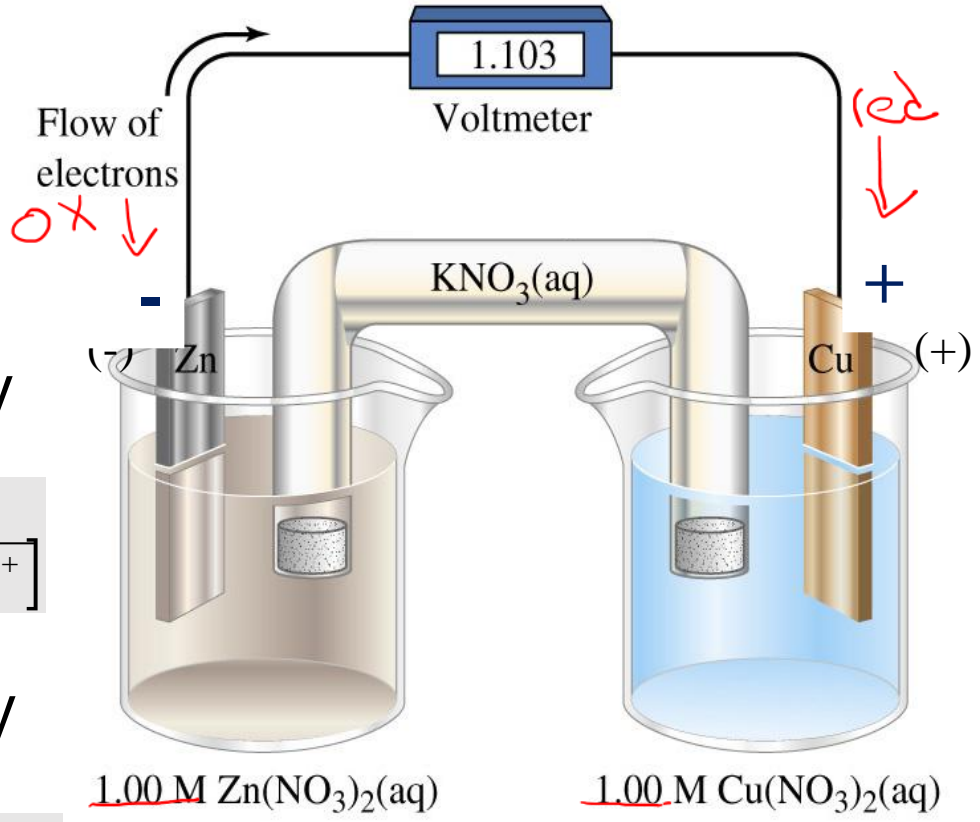


$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}-\text{ENH})} = E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}-\text{ENH})} - \frac{0.0592}{\underline{2}} \log \left[\frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right]$$



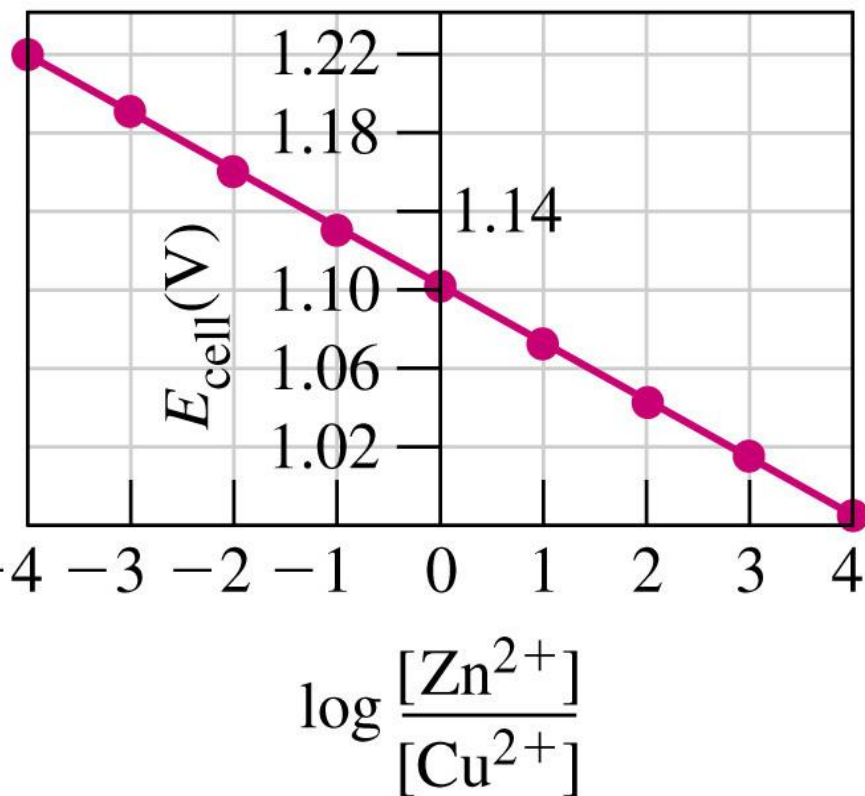
$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}-\text{ENH})} = E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}-\text{ENH})} - \frac{0.0592}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right]$$

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



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

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



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

RT/F = 2,303

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;

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



4

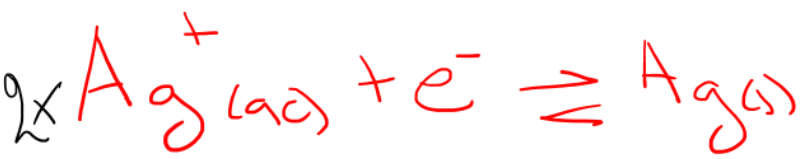
DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

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

- **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

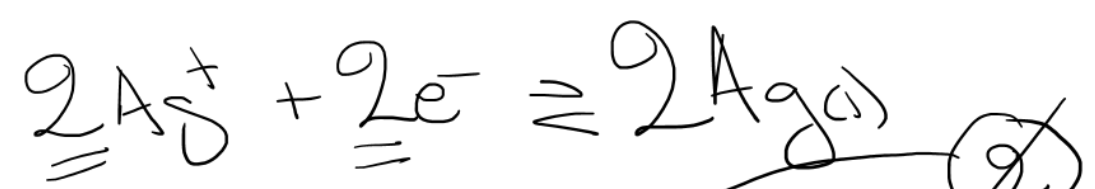




$$E^\circ = 0,800 \text{ V}$$

$$E = 0,800 + \frac{RT}{1F} \ln [\text{Ag}^+]$$

$$\Delta G = -1FE$$



$$E = 0,800 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Ag}^+]^2$$

$$\Delta G = -2FE$$

$$\ln x^a = a \ln x$$

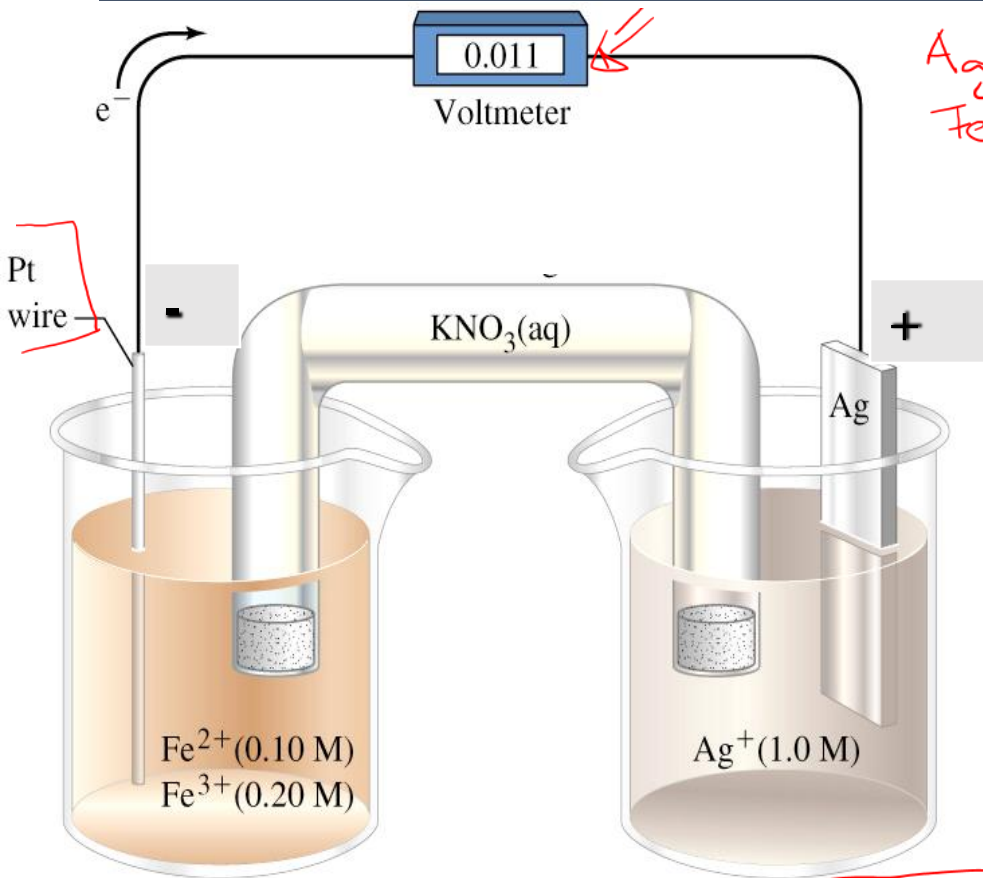
$$E = 0,800 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]$$



4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

Aplicación de la ecuación de Nernst para determinar E



$Ag^+ + e^- = Ag$
 $Fe^3 + e^- = Fe^{2+}$

$$E_{celda} = E_{celda}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad \rightarrow 25^{\circ}C$$

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

$E^{\circ}(Ag^+/Ag) - E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E_{celda}^{\circ}$
 $0,800 \text{ V} - 0,772 \text{ V} = 0,029 \text{ V}$

$$E_{celda} = \underbrace{0.029 \text{ V}}_{E_{celda}^{\circ}} - 0.018 \text{ V} = \underline{0.011 \text{ V}}$$

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

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



Otras aplicaciones de la ecuación de Nernst

a) Obtención de constantes de equilibrio de reacciones

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

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

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

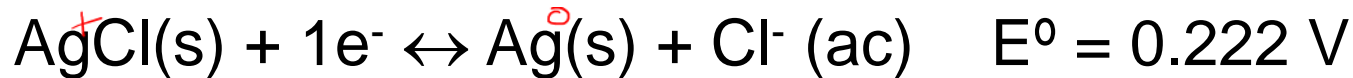
b) Obtención de E en condiciones no estándar

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

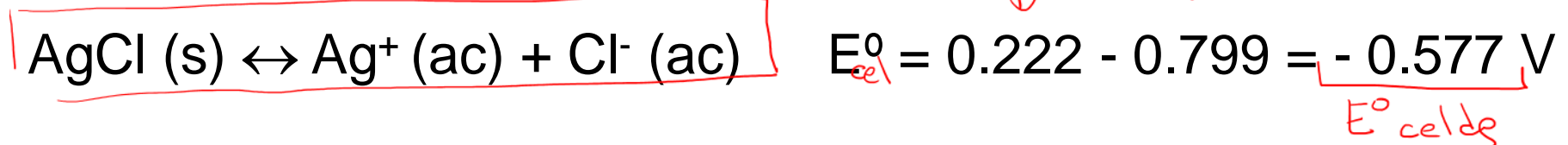
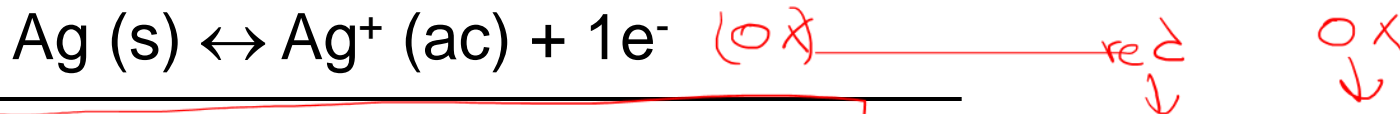


c) Determinación de productos de solubilidad.

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



Si las combinamos de esta manera tendremos:



Y así se obtiene la reacción química de disolución de la sal AgCl

$$E = 0 = -0.577 + \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} \right) \quad K_{\text{ps}}$$

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

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

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)



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

17



- Ejemplos electrodo de plata



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



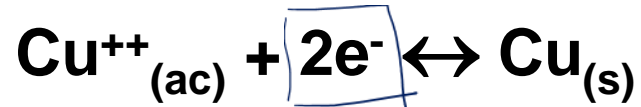
Entonces los electrodos de primera clase quedan dependientes de la concentración del catión metálico



5 CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

5

- Ejemplos electrodo de cobre



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

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



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

- electrodo de hierro



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

- electrodo de hierro



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



Clasificación de electrodos

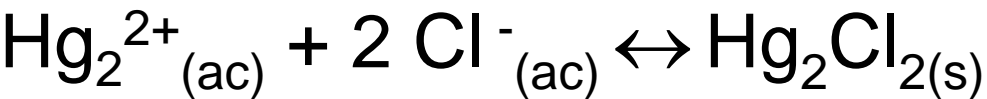
Electrodos de segunda clase

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

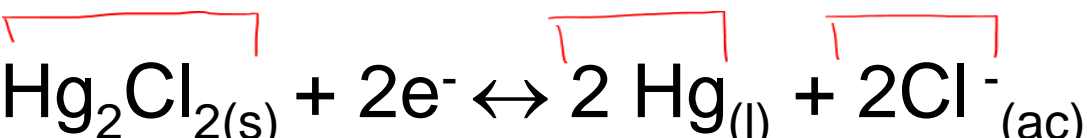
Ejemplos -----electrodo de mercurio/cloruro mercurioso



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



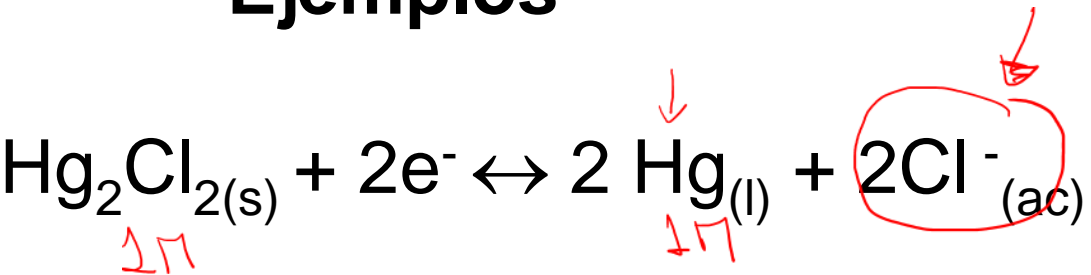
por lo que reorganizando ambas reacciones resulta:



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Ejemplos

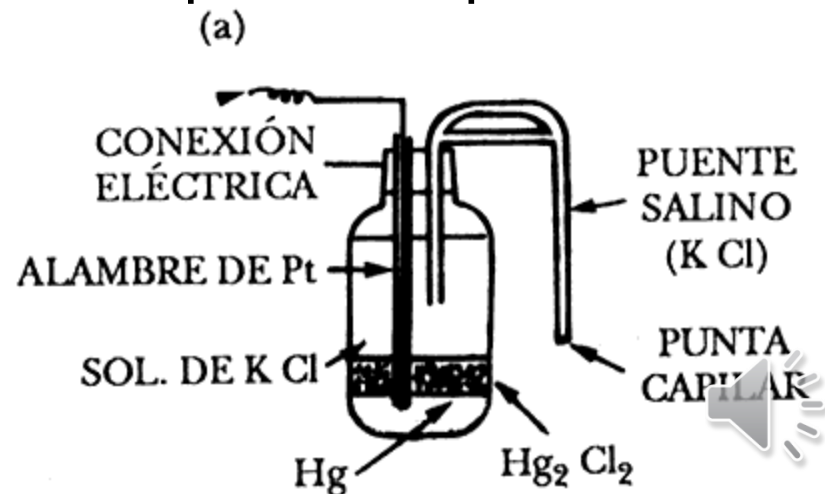


Esta reacción tiene la siguiente ecuación de Nernst asociada

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

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

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

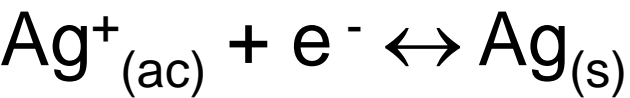


5

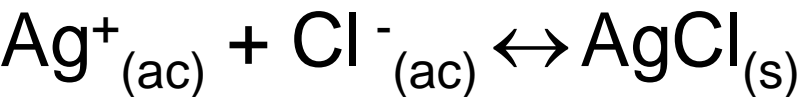
CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de segunda clase

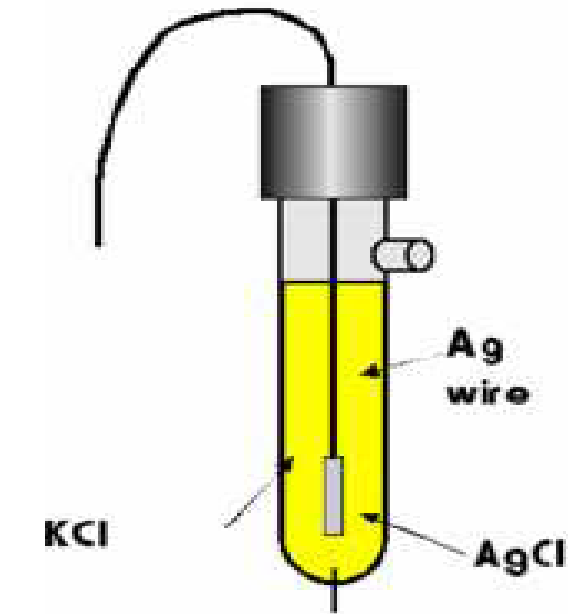
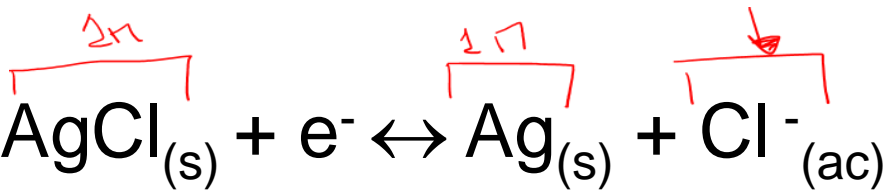
Ejemplos -----electrodo de plata/cloruro de plata



pero en presencia de Cl-



por lo que reorganizando 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



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

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



Clasificación de electrodos

Electrodos de tercera clase

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

Se puede lograr el mismo resultado de otra manera:



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

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



Clasificación de electrodos

Electrodos de tercera clase

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

Se puede lograr el mismo resultado de otra manera:



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

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

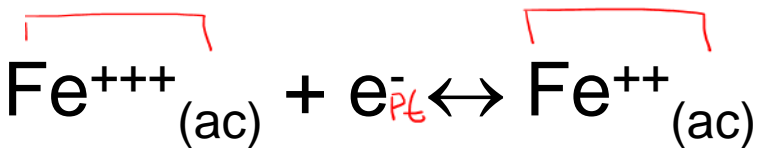


5 CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

\downarrow
Pt/Fe³⁺, Fe²⁺ (de especies redox disueltas)



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

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



5 CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

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



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

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

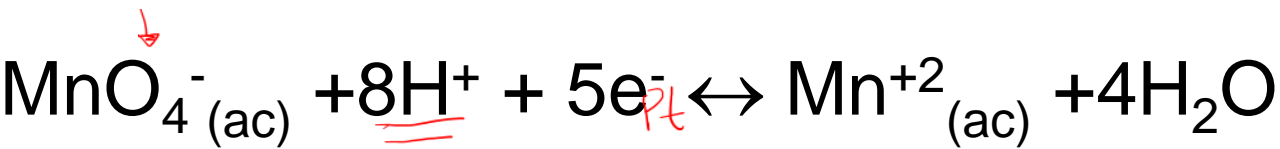


5 CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

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



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

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



5 CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

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



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

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



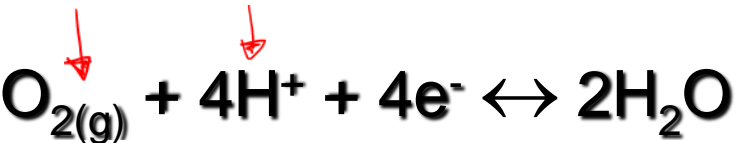
5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase o electrodos redox

Segundo Tipo

Pt/O₂, H₂O, H⁺ (electrodos de gases)



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

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



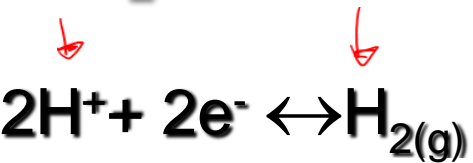
5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase o electrodos redox

Segundo Tipo

Pt/H₂, H⁺ (electrodos de gases)



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

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



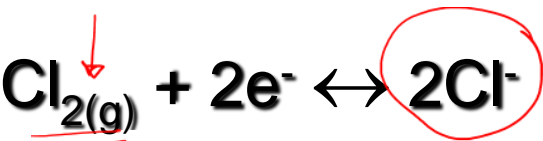
5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase o electrodos redox

Segundo Tipo

Pt/Cl₂,Cl⁻ (electrodos de gases)



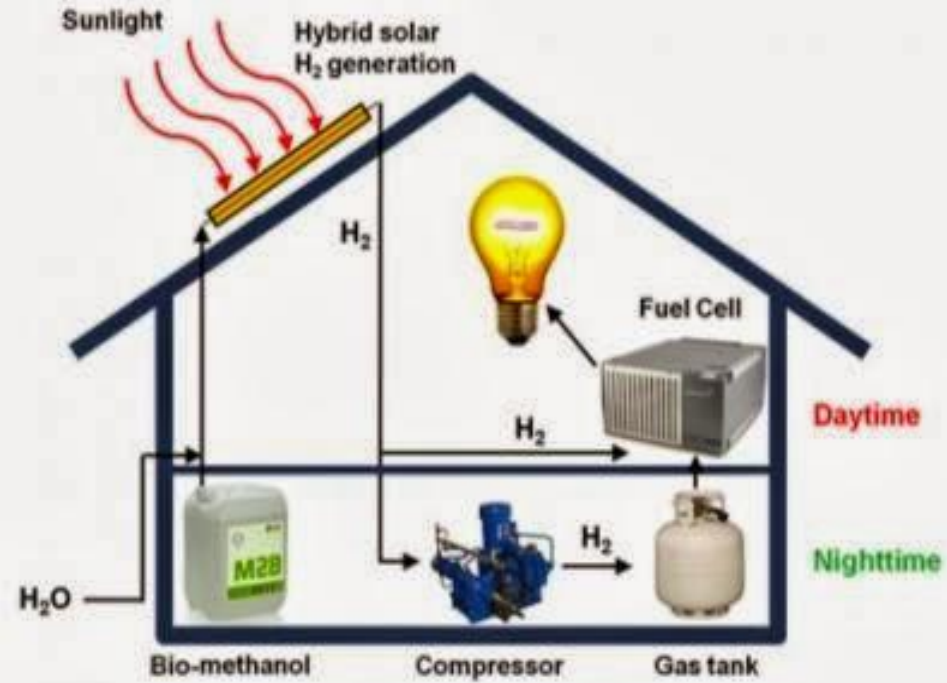
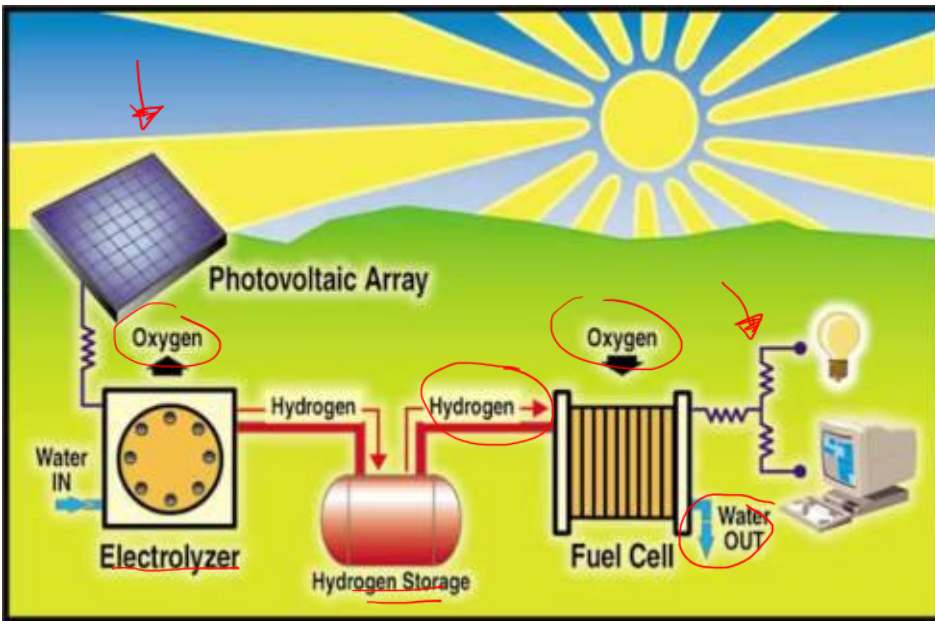
$$E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^- \text{-ENH})} = E^0_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^- \text{-ENH})} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p_{\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2} \right]$$

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



Electrodos de cuarta clase

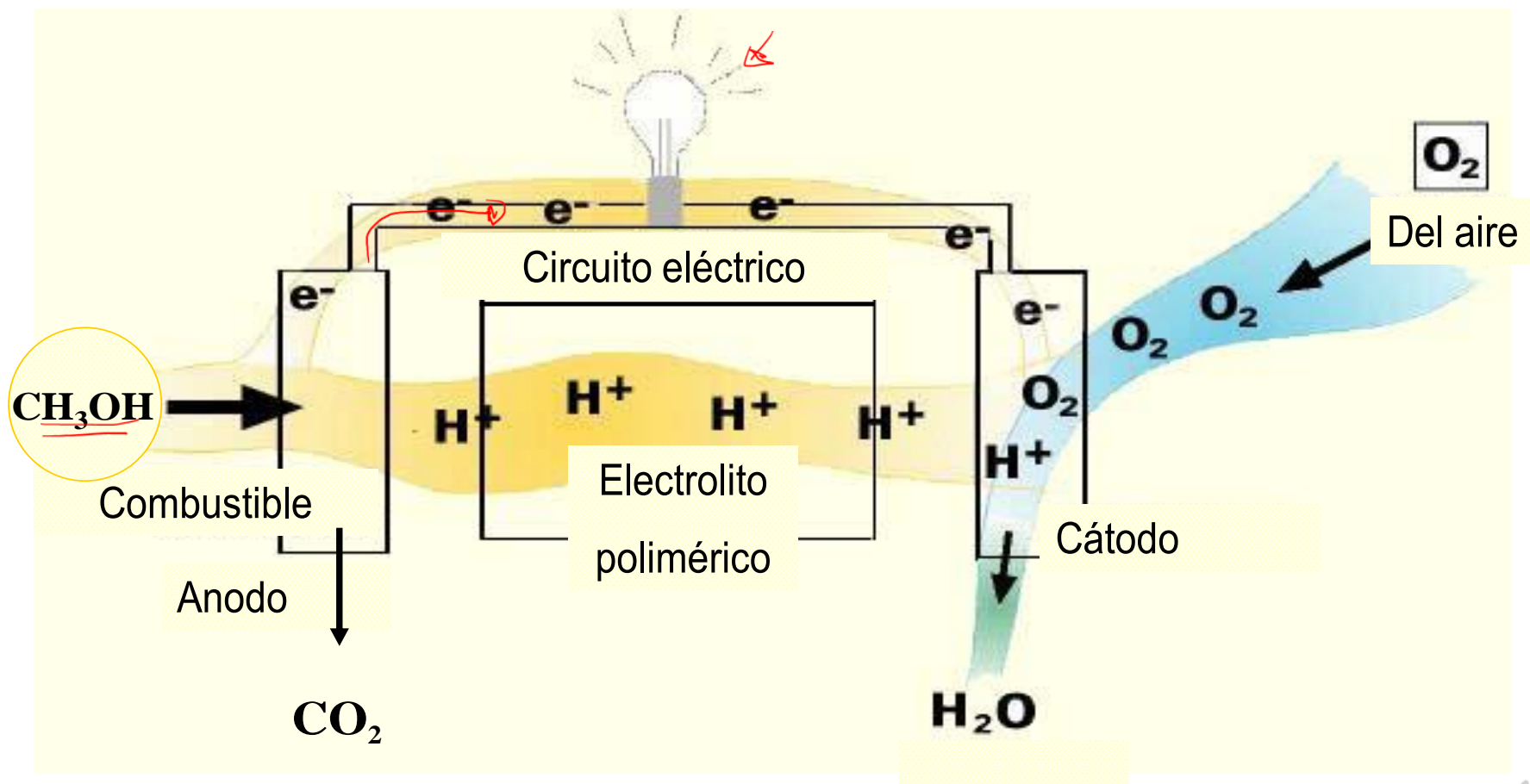
Aplicaciones en celdas de combustible



6

PILAS DE COMBUSTIBLE.

El funcionamiento



6

PILAS DE COMBUSTIBLE.



6

PILAS DE COMBUSTIBLE.

Características principales

- ❖ **Energía sustentable y para algunos casos renovables**
- ❖ **Alta fiabilidad**
- ❖ **Consumo de combustible adecuado (baja contaminación)**
- ❖ **Ausencia de contaminación sonora**
- ❖ **Ausencia de partes móviles (sin desgaste mecánico)**
- ❖ **Alta eficiencia teórica (> 90 %)**
- ❖ **Facilidad de transporte y montaje**



6

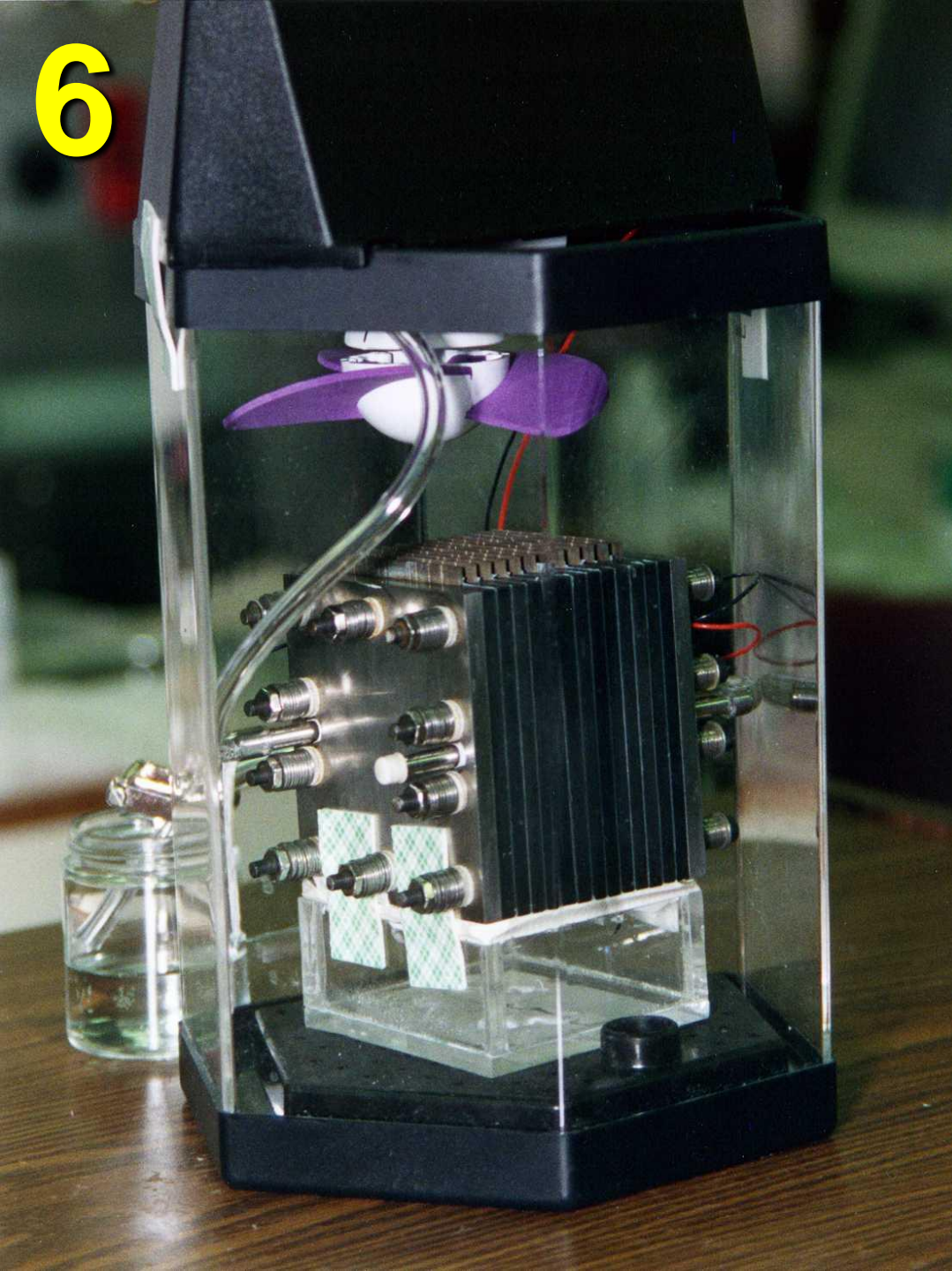
PILAS DE COMBUSTIBLE.

Características principales

- ❖ **Amplio espectro de utilización (idéntica tecnología desde 0.5 Watt a 1 MegaWatt)**
- ❖ **Generación en corriente continua**
- ❖ **Autonómica (arranque en negro)**
- ❖ **Bajo costo de mantenimiento y operación**
- ❖ **Generación distribuida (no centralizada)**
- ❖ **Pocos elementos constitutivos**
- ❖ **Formato compacto y versátil**



6



PILAS DE COMBUSTIBLE.

Batería de Combustible de hidrógeno/aire constituida por 12 pilas conectadas en paralelo. Potencial entregado 0.6 V, corriente entregada 10 A/cm² por cada unidad.



Aplicaciones en celdas de combustible



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Tipos de celdas galvánicas:

- 1- Celdas primarias (pilas)
- 2- Celdas secundarias (acumuladores)
- 3- Pilas de flujo y Pilas combustibles

Algunos ejemplos de celdas comerciales:

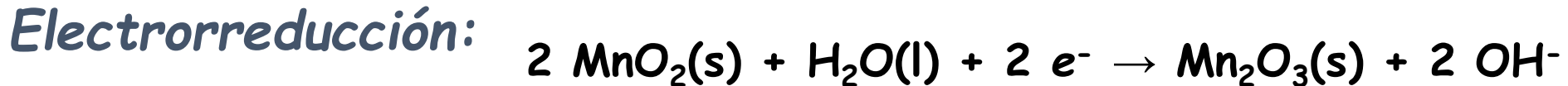
- = Pilas secas (Leclanché)
- = Pilas secas alcalinas
- = Pilas de Ag y Zn (pilas botón)
- = Baterías de Pb-ácido
- = Pilas de Ni-Cd



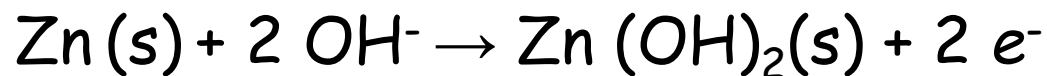
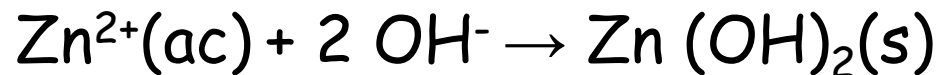
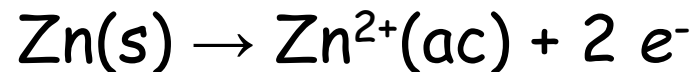
Celdas comerciales

Pilas secas alcalinas

- La pasta entre los electrodos contiene KOH en lugar de NH_4Cl .
- 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



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

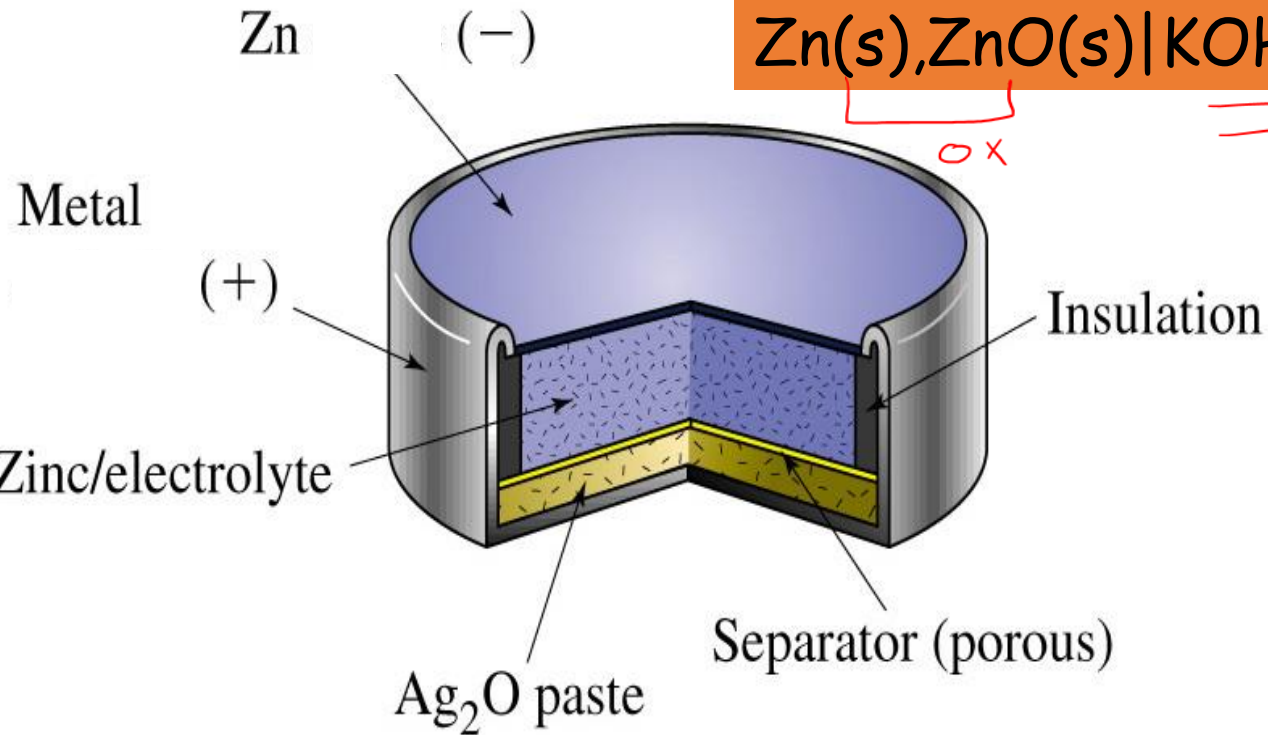
Celdas comerciales

Pilas de Ag y Zn (pilas botón)



red

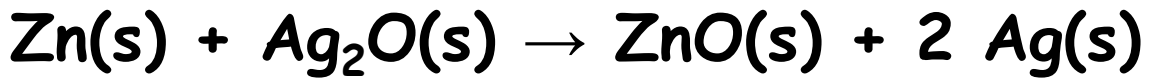
ox



espontánea



$\Delta G < 0$



$$E_{\text{celda}} = 1.8 \text{ V}$$

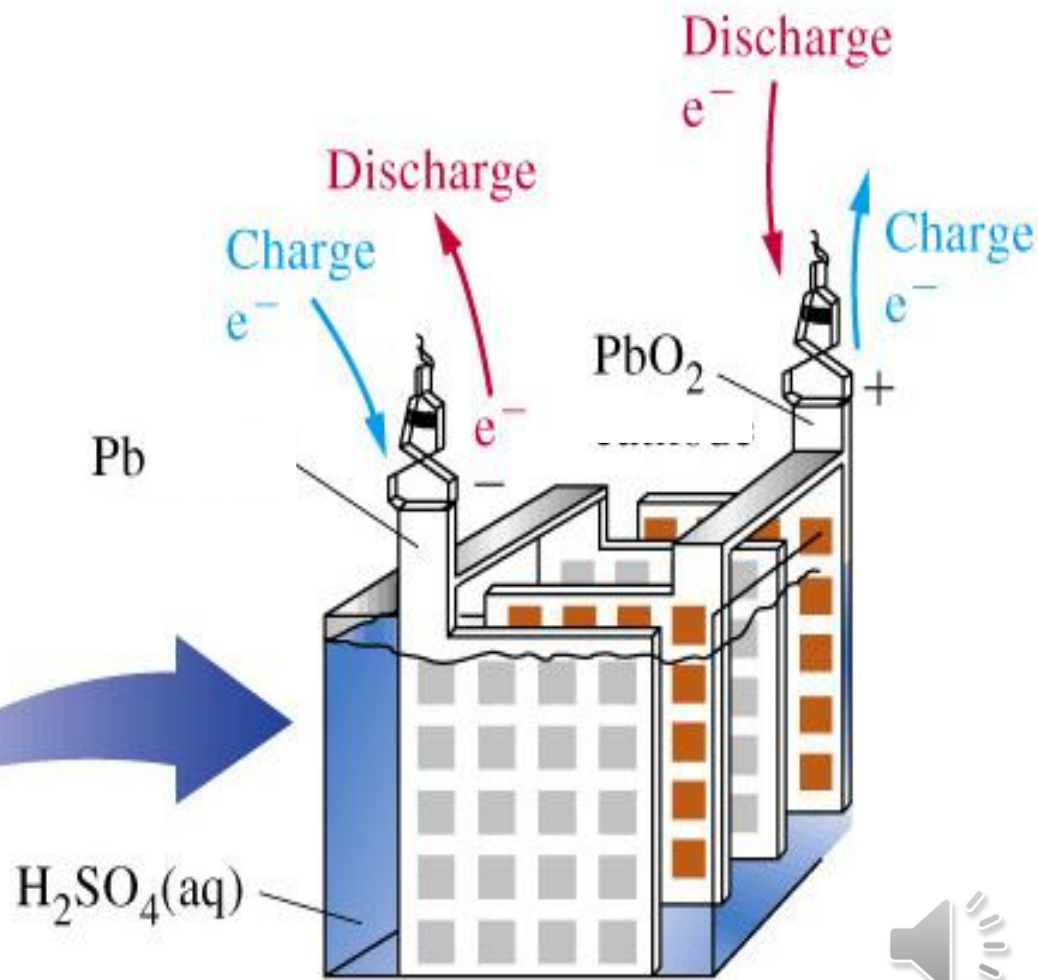


5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Batería de Plomo-ácido

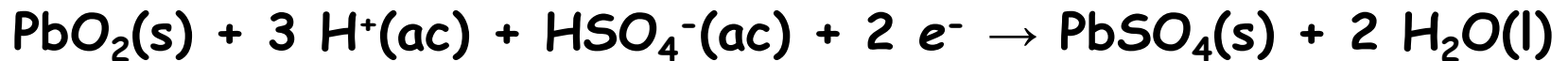
Es el tipo de pilas secundaria más común: Batería de los coches



Batería de Plomo-ácido

Reacciones que se producen en las batería de Pb-ácido

Electrorreducción:



Electrooxidación:



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



5

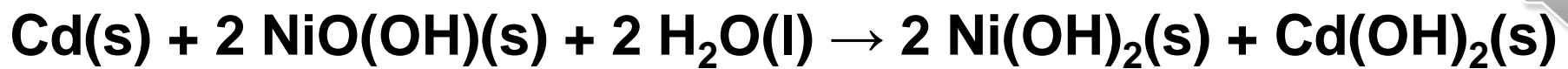
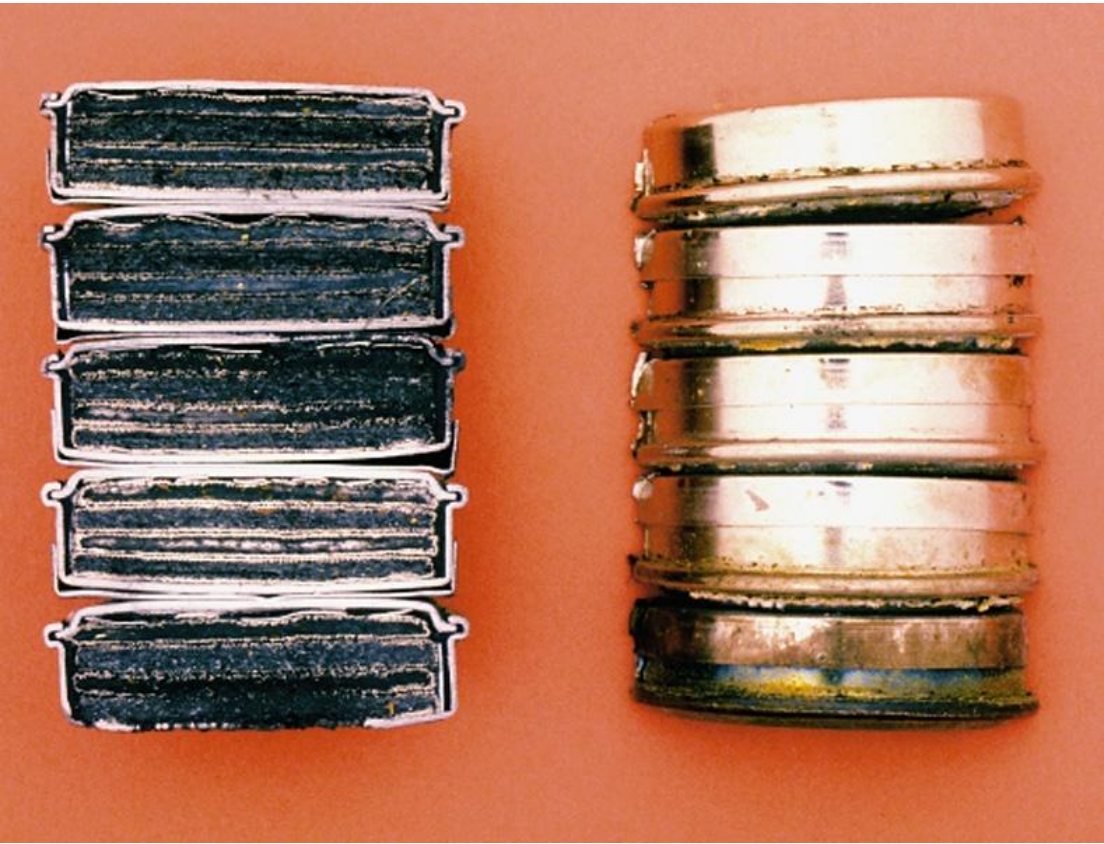
CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Celdas comerciales



Pilas de Niquel-Cadmio (son recargables)

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



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de Níquel-MH

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 capaz de absorber hidrógeno como electrodo negativo en lugar de cadmio.

La gran ventaja es que poseen tres veces la capacidad de almacenamiento de energía de una níquel/cadmio de iguales dimensiones.

Además posee una densidad volumétrica de energía similar a la de litio ión pero lamentablemente una autodescarga mayor.

Pilas de Niquel-MH



Celda Ni-MH tamaño AA:

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

| | |
|------------------------------|---------------|
| Energía específica | 30–100 Wh/kg |
| Densidad vol. de energía | 140–300W·h/L |
| Potencia específica | 250–1000 W/kg |
| Eficiencia de carga/descarga | 66 % |
| Velocidad de auto descarga | 30 % por mes |
| Potencial nominal unitario | 1.20 V |
| Ciclos de durabilidad | 1000-5000 |



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de Niquel-MH

Las pilas NiMH del tamaño AA (penlight) poseen una capacidad de carga nominal (C) que va desde **1100 mA h** a **3100 mA·h** operando a **1.2 V**, medido a una velocidad de descarga en la celda de **5 horas**.

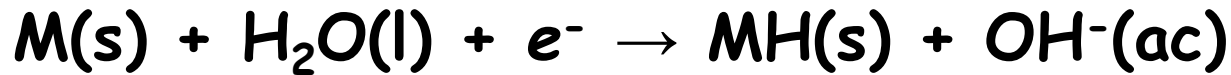
La energía específica para pilas NiMH AA es **100 W·h/Kg**.

La potencia específica de NiMH es **75 W·h/kg (270 kJ/kg)**, comparado con **40–60 W·h/kg** para las **Ni-Cd** y **100-160 W·h/kg** para las Li-ion.

La densidad volumétrica de energía de NiMH es **300 W·h/litro (1080 MJ/m³)**, mucho mejores que las niquel-cadmio a **50–150 W·h/litro**, y muy similar a las Li-ion a **250-360 W·h/L**.



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 es AB₅, 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 son AB₂, donde A es titanio o Vanadio y B es Zirconio o Níquel modificado con Cromo, Cobalto o Hierro debido a su reducida vida.

5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de iones litio (Li-ion)

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

Su desarrollo es más reciente, y permite llegar a altas densidades de capacidad.

No admiten descargas, y sufren mucho cuando éstas suceden por lo que suelen llevar acoplada circuitería adicional para conocer el estado de la batería, y evitar así tanto la carga excesiva, como la descarga completa.

Apenas experimentan el “efecto memoria” y pueden cargarse sin necesidad de estar descargadas completamente, sin reducción de su vida útil. No admiten bien los cambios de temperatura.



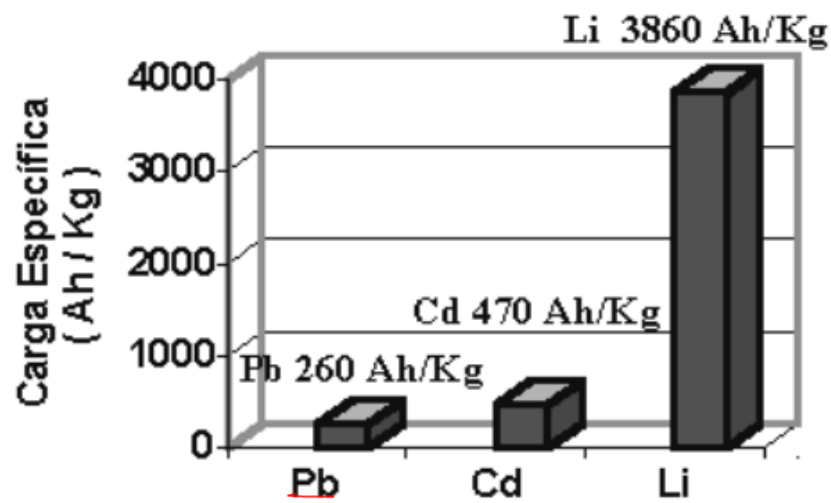


Figura 1.1 Carga específica para distintos materiales usados como ánodos

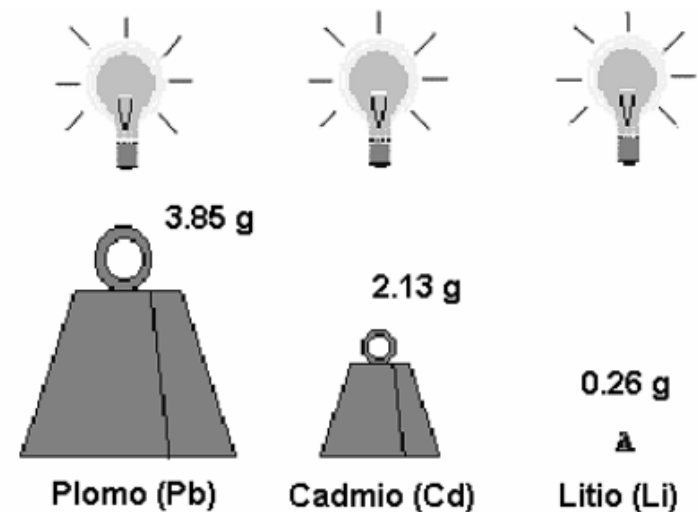
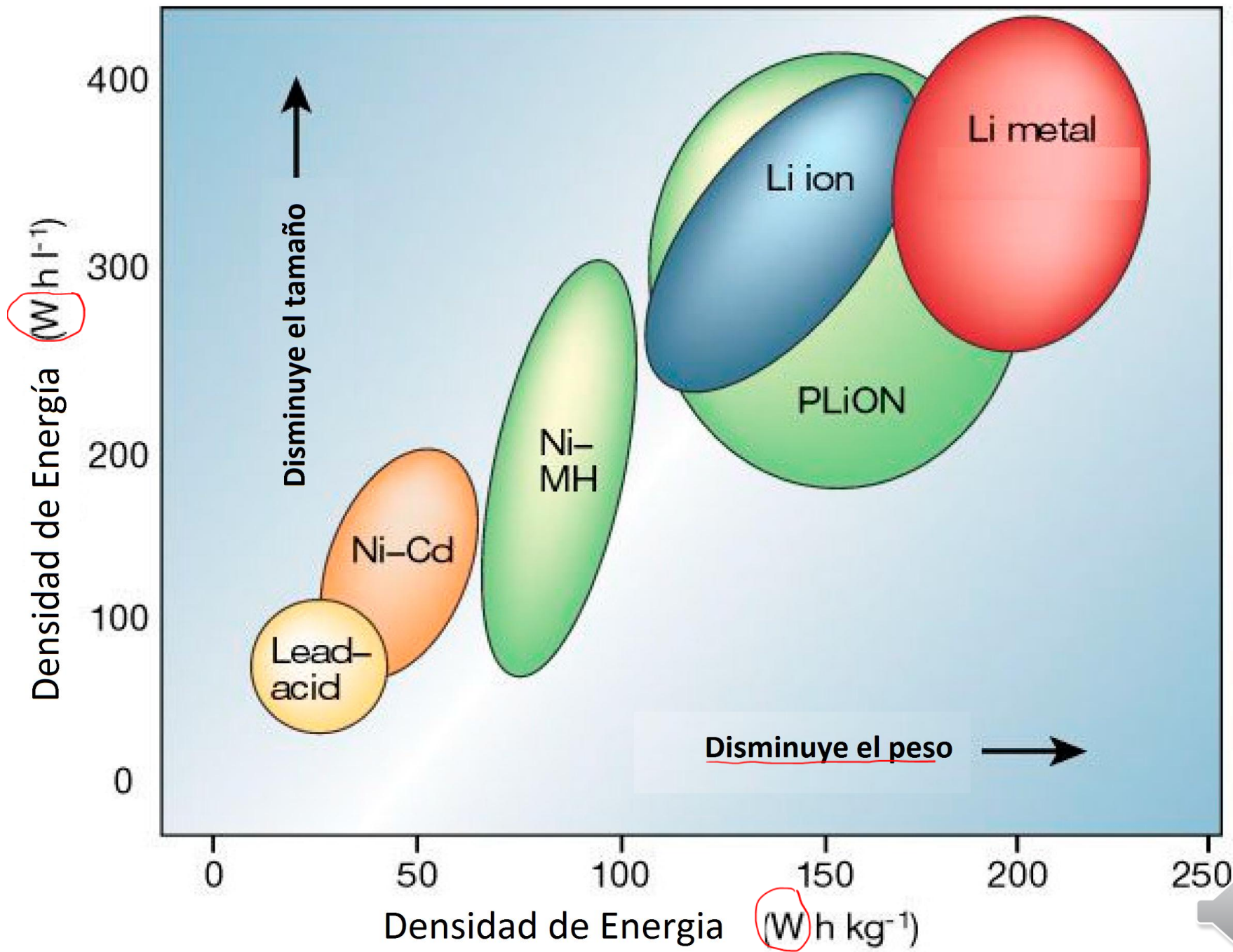


Figura 1.2 Cantidad de masa necesaria para producir un ampere durante 1 h.





5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de iones litio (Li-ion)

Potencial proporcionado:

- A Plena carga: Entre 4.2V y 4.3V dependiendo del fabricante**
- A carga nominal: Entre 3.6V y 3.7V dependiendo del fabricante**
- A baja carga: Entre 2.65V y 2.75V dependiendo del fabricante (este valor no es un límite, se recomienda).**

Energía específica: 115 Wh/Kg

Capacidad usual: 1.5 a 2.8 Amperios (en pilas tipo AA)

Efecto memoria: muy bajo



¿ Por qué no puedo usar cualquier elemento de la tabla periódica?

- ❖ 39 son radioactivos.
- ❖ 23 son demasiado escasos o muy costosos para el escalado comercial, tales como las tierras raras y el grupo de metals del platino.
- ❖ 6 gases nobles inertes.
- ❖ Metales tóxicos tales como arsenico, cadmio, cromo, plomo y mercurio.
- ❖ Muy pesados.
- ❖ Escasos
- ❖ Costosos
- ❖ Dificil de reciclar
- ❖ Potencial de reducción u oxidación muy pequeño



CONTENIDO

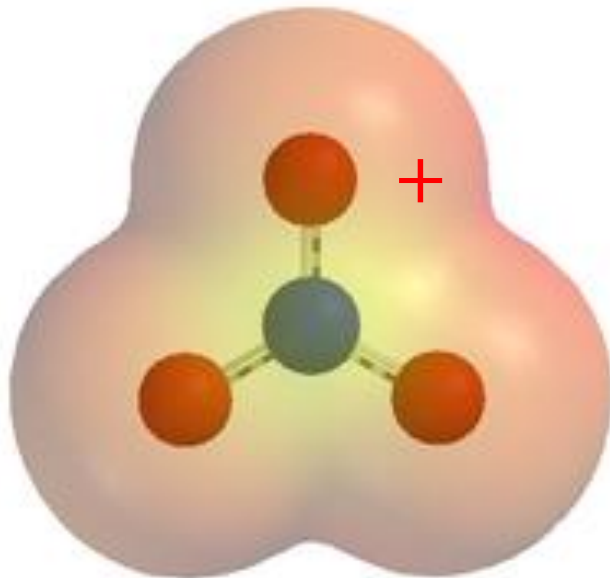
- 1.- Reacciones electroquímicas y redox.
- 2.- Pilas galvanicas.
- 3.- Potencial de circuito abierto de las pilas.
Potenciales de electrodo.
- 4.- Dependencia del potencial de circuito abierto con las concentraciones. Ecuación de Nernst.
- 5.- Clasificación y Tipos de pilas.
- 6.- Celdas de combustible.
- 7.- Iónica y actividad.
- 8.- Termodinámica electroquímica.



7 Iónica y actividad.

Un **ion** es un átomo o molécula en el cual el número de electrones no es igual al número de protones, originando una carga eléctrica positiva o negativa. El término ión fue dado por primera vez por Michael Faraday a los portadores de carga que permiten circular entre el conductor electrónico y la solución, estableciendo un campo eléctrico.

Un **anion** significa del griego hacia arriba, ya que tiene más electrones que protones originando una carga eléctrica negativa.

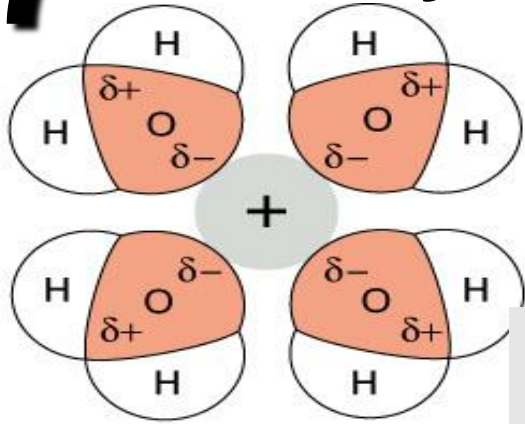


Contrariamente, el **cation** (hacia abajo) es un ion con menos electrones que protones, teniendo entonces una carga positiva.

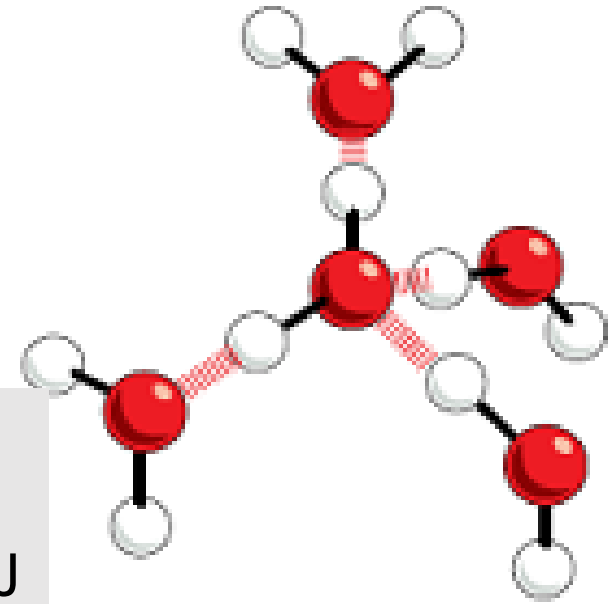
Como la carga de un protón es igual en magnitud a la carga de un electrón, la carga neta de un ión es igual al número de protones menos el número de electrones.



7 Iónica y actividad.



La formación de un enlace de hidrógeno en el agua libera – 20 kJ



Estructura tetraédrica de agua por enlaces de hidrógeno

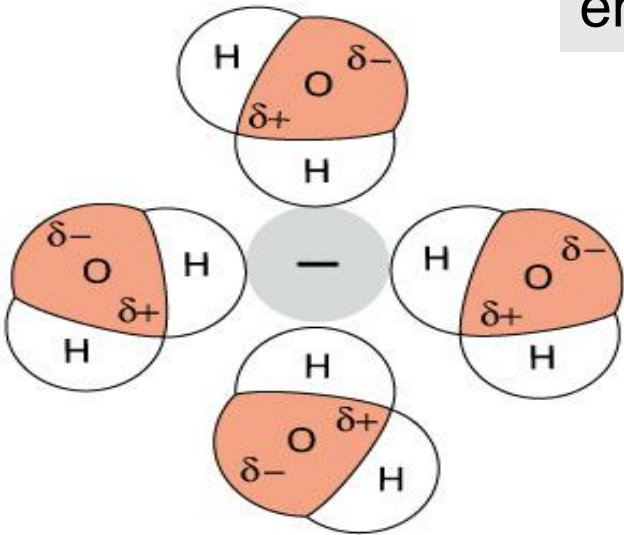


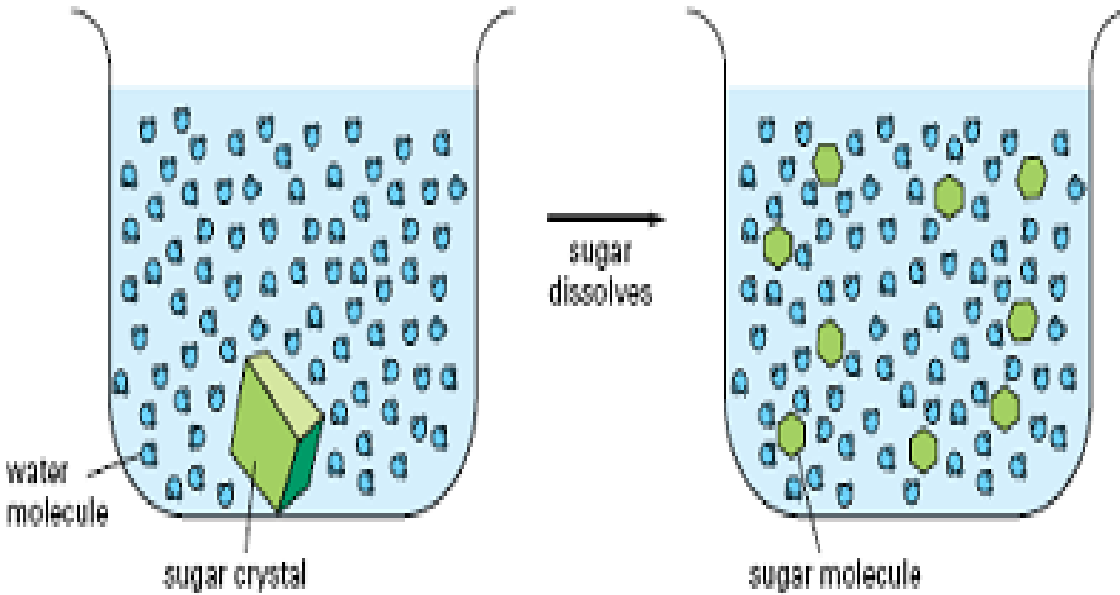
Figure 2–14. Molecular Biology of the Cell, 4th Edition.

La Estructura tetraédrica se rompe por la interacción ión-solvente formando otras estructuras que definen los coeficientes de actividad

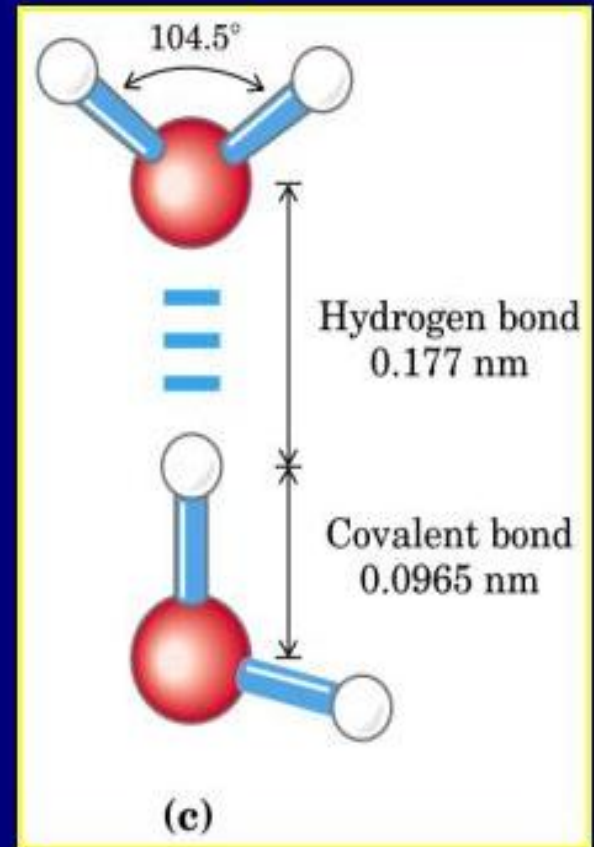
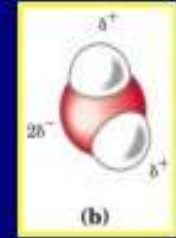
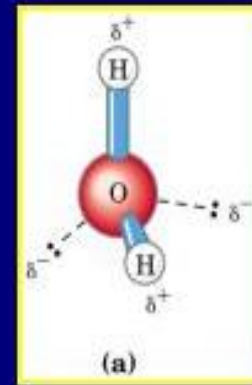


7 Iónica y actividad.

Algunas características de los enlaces de hidrógeno



La estructura también se rompe debido al fenómeno de disolución y no necesariamente debe ser una sustancia polar

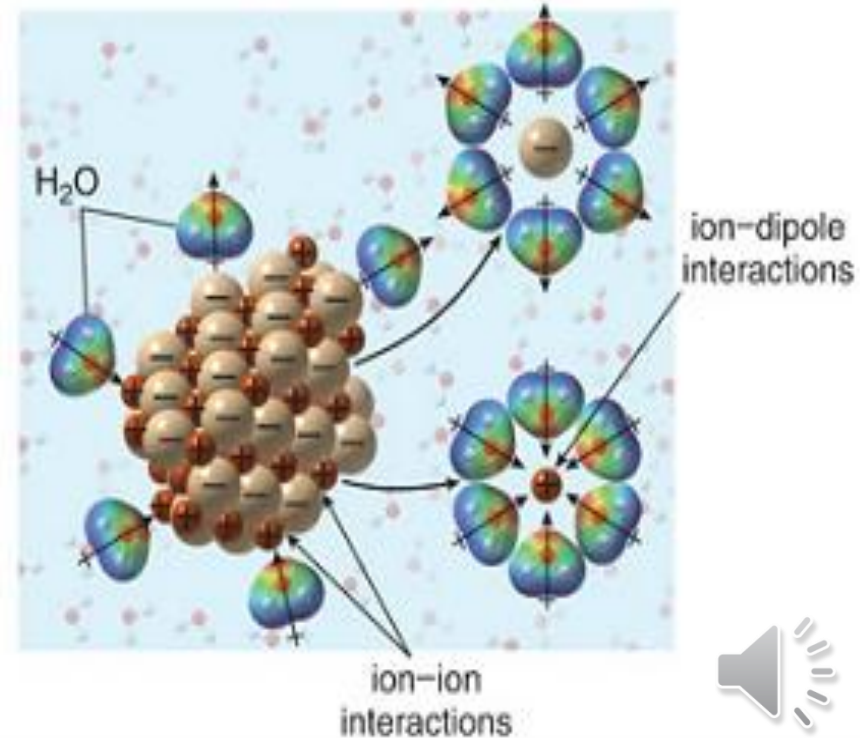


7 Iónica y actividad.

La acción del agua como disolvente de especies en iones es un fenómeno diferente a la disociación. Es más, el primero es una ionización y es un fenómeno físico donde se rompe la red del cristal por acción del solvente y se separan las mismas en iones.

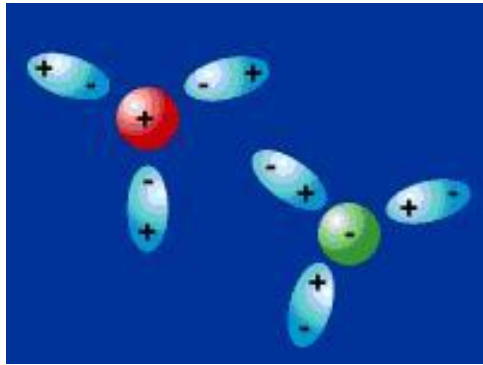
Esto puede realizarse debido a que las interacciones fuertes ion-ion son reemplazadas por las más débiles pero más numerosas ion-dipolo.

Water as a Solvent

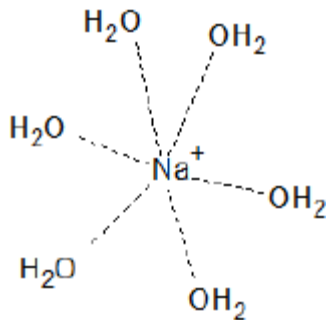
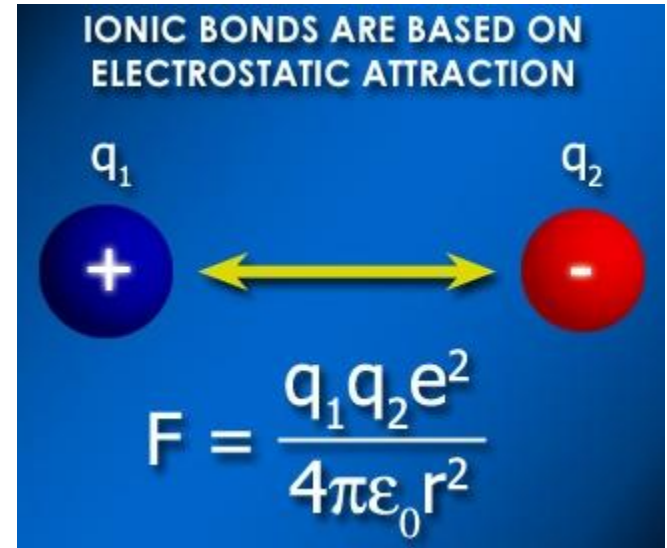


7 Iónica y actividad.

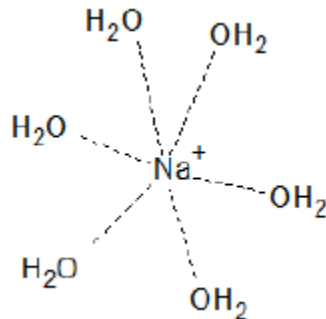
La **atracción** entre iones de carga opuesta y la **repulsión** entre iones de cargas del mismo signo definen la llamada interacción ión-ión, que también aportan a los **coeficientes de actividad**



atracción

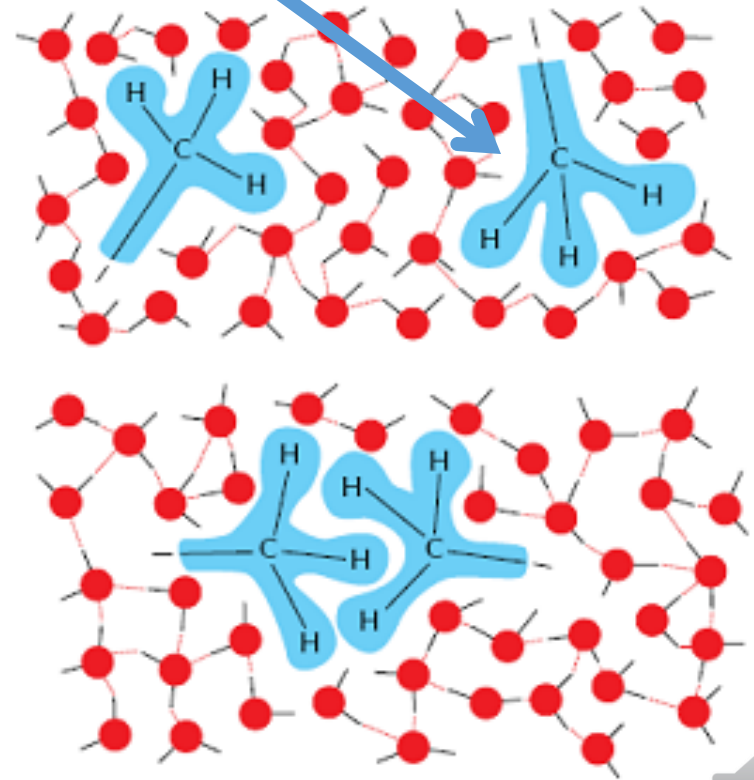
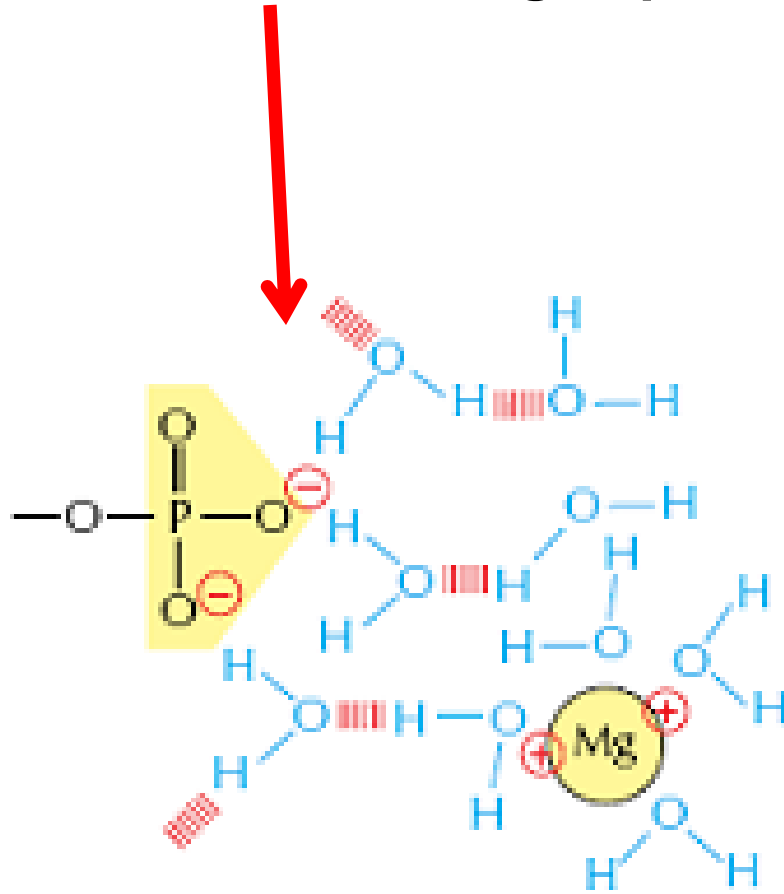


repulsión



7 Iónica y actividad.

La adición de sustancias apolares y polares o también iónicas producen una modificación drástica en la estructura del agua por enlaces de hidrógeno



7 Iónica y actividad.

La **actividad** es una función propia de cada especie, la cual evalúa en el caso de disoluciones electrolíticas, los efectos de las interacciones ión-ión, asociaciones iónicas, efectos de interacción de las esferas de solvatación, movimientos térmicos, viscosos, etc. que hacen que la concentración esperada para la especie no lo sea tal.

La actividad se expresa como el producto de la concentración de la especie por un coeficiente llamado **coeficiente de actividad** de la especie disuelta,

$$\underline{a}_i = \gamma_i C_i / C_i^\circ$$

Handwritten annotations: A red arrow points to a_i , another to γ_i (circled in red), and a third to C_i . A red arrow points to C_i° with the label ΔT below it. A red arrow points to the denominator C_i° with the label $0-1$ below it.

donde: C_i es la concentración molar de la especie i y C_i° es la concentración molar en el estado estandar de la especie i , cuyo valor es $C_i^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.



7 Iónica y actividad.

La medida de los coeficientes de actividad es compleja y requiere de cierta sofisticación para disoluciones concentradas. Sin embargo, para el caso de electrolitos diluidos Debye y Hückel lograron encontrar una relación sencilla que vincula los coeficientes de actividad con la concentración iónica total del medio.

La ecuación resumida permite calcular el coeficiente de actividad γ_i en base al potencial eléctrico entre dos iones iguales de estado de oxidación Z_i ;

$$\log \gamma_i = - \underset{=}{\overset{\circ}{A}} Z_i^2 \sqrt{I}$$

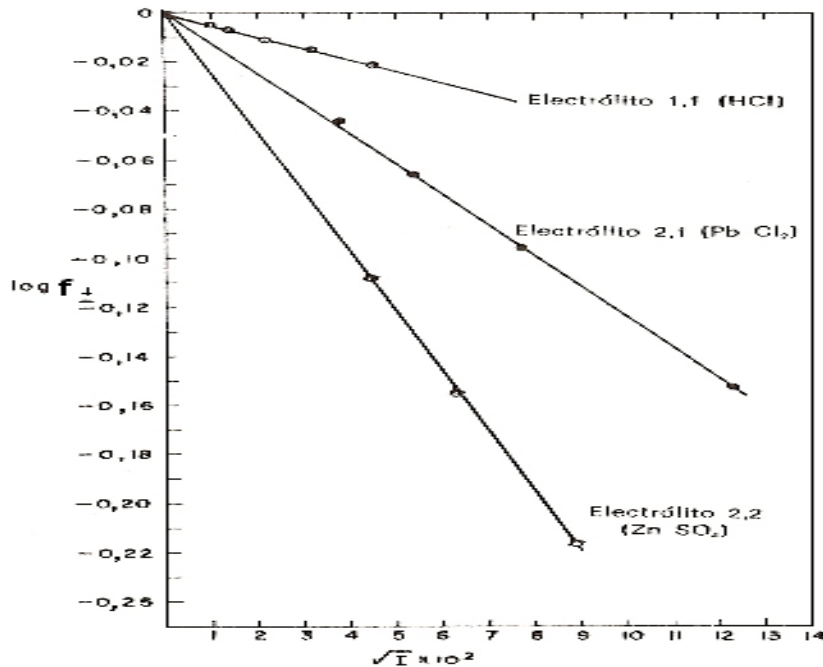
donde: $\overset{\circ}{A}$ es una constante que involucra al tipo de disolvente y a la temperatura de trabajo, que para el agua pura es $0.509 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$, I es la fuerza iónica del medio electrolítico definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$



7 Iónica y actividad.

La fuerza iónica es una propiedad que caracteriza a la conductividad eléctrica de todo el medio electrolítico, esto es de un compuesto en un disolvente, mientras que la movilidad iónica, es una propiedad de un ion aislado.



Actividad iónica

Coefficientes de actividad

Coefficientes de actividad iónicos medios (γ_{\pm}) en agua a 298 K

| Concentración (M) | KCl ^(a) | CaCl ₂ ^(b) |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|
| 0.001 | 0.966 | 0.888 |
| 0.01 | 0.902 | 0.732 |
| 0.1 | 0.770 | 0.524 |
| 1.0 | 0.607 | 0.725 |

$$(a) \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma^{+} \times \gamma^{-}}$$

$$(b) \gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma^{+} \times (\gamma^{-})^2}$$

La ecuación de Debye – Hückel se aplica sólo a soluciones infinitamente diluidas. Pero da buenos resultados para electrolitos univalentes de concentración aproximada a 0.1 mol dm⁻³ Para soluciones mas concentradas tiene que modificarse.



7 Iónica y actividad.

Ejemplos determinar coef. act. de iones H⁺ y Cl⁻

$$\text{HCl } 0.10 \text{ M} \quad \log \gamma_{\text{H}^+} = -0.509 \sqrt{I} Z_{\text{H}^+}^2$$
$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.509 \sqrt{I} Z_{\text{Cl}^-}^2$$

$$\text{Con } I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{H}^+] Z_{\text{H}^+}^2 + [\text{Cl}^-] Z_{\text{Cl}^-}^2) =$$

$$I = \frac{1}{2} (0.10 + 0.10) = \underline{0.10 \text{ M}}$$

$$\text{Entonces: } \log \gamma_{\text{H}^+} = -0.509 (0.10)^{0.5} = -0.509 (0.316) = -0.1608$$
$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.509 (0.10)^{0.5} = -0.509 (0.316) = -0.1608$$

$$\gamma_{\text{H}^+} = 10^{-0.1608} = \underline{0.691}$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0.1608} = \underline{0.691}$$

$$a = 0.691 \cdot C = \underline{0.0691}$$

$\frac{0.1}{c^\circ (1 \text{ M})}$

en el caso de electrolito binarios monovalentes los coeficientes de actividad aniónico y catiónico son iguales



Actividad

Ejemplos determinar coef. act. de ion H^+ en una solución que contiene HCl 0.10 M + $CaCl_2$ 0.2 M

$$\log \gamma_{H^+} = -0.509 Z_{H^+}^2 \sqrt{I}$$

Con $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([Ca^{++}] Z_{Ca^{++}}^2 + [H^+] Z_{H^+}^2 + [Cl^-] Z_{Cl^-}^2) =$

Handwritten notes:
0,2M ↓
0,1M ↓
(0,2 × 2) + 0,1 = 0,5M ↓

$$I = \frac{1}{2} [(0.20(2)^2 + 0.10(1)^2 + 0.50(-1)^2] = 1.40/2 = 0.70 \text{ M}$$

Entonces: $\log \gamma_{H^+} = -0.509 (0.70)^{0.5} = -0.509 (0.837) = -0.426$

$$\gamma_{H^+} = 10^{-0.426} = \underline{0.375}$$

en el caso de mezclas de electrolitos binarios y ternarios mono- y bivalentes el coeficiente de actividad catiónico baja considerablemente y es diferente al aniónico.



8 TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

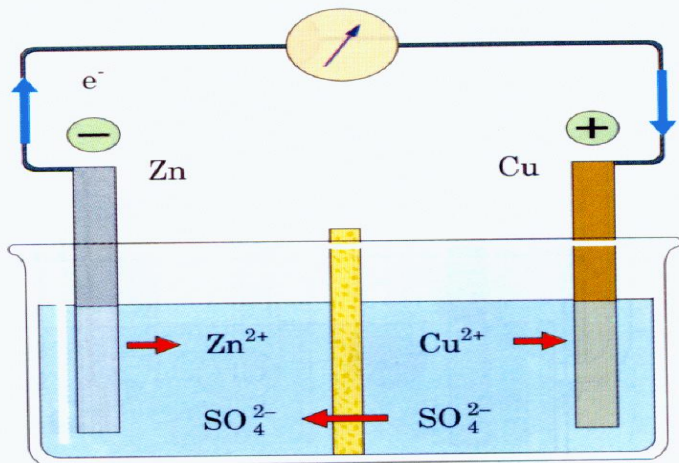
Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.

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

Ecuación de Gibbs del Teorema de Trabajo -Energía

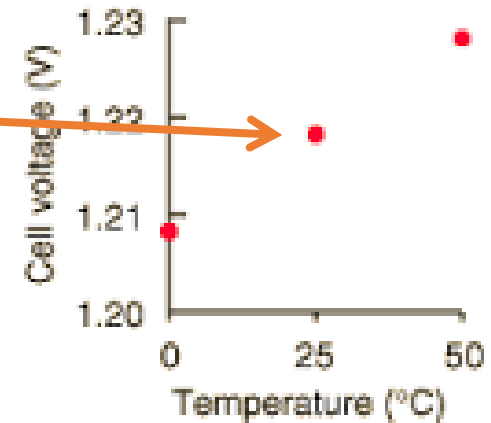
Por la primera ley de Maxwell de la Termodinámica se cumple que:

$$\Delta S = - (\partial \Delta G / \partial T)_P \quad \text{entonces} \quad \Delta S = nF \overbrace{(\partial E / \partial T)_P}^{\text{Coef. de temp.}}$$



Pendiente de la curva

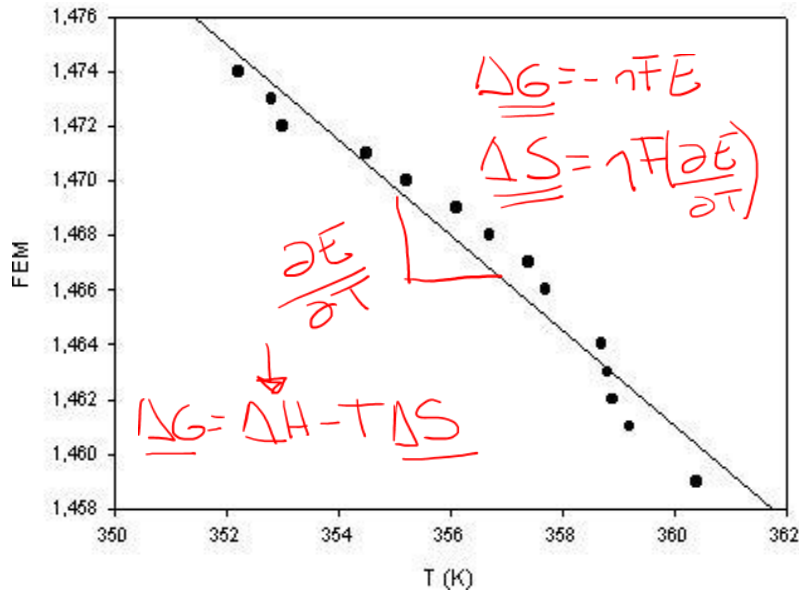
$$\Delta E / \Delta T$$



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

8 TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

Pendiente de la curva



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

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 el concepto contrario a la entropía; tiende al orden y a la estabilidad en los sistemas abiertos. Se refiere específicamente 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.



8 TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

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

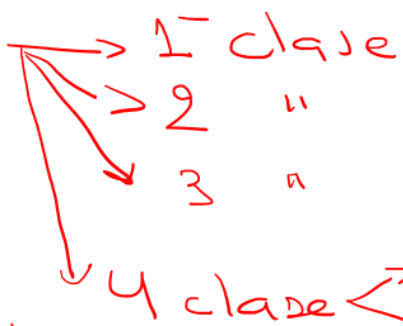
Una **entalpía** puede ser generalmente negativa ya que el potencial **E** siempre es positivo para que la pila funcione espontáneamente y los términos entrópicos son comúnmente pequeños frente a los entálpicos. Debido a ello son despreciables por mas signos positivo que tengan o temperaturas altas.

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.



→ Aplicaciones de Ec. Nernst

→ Clasificación de electrodos



→ ~~Clasificación de Pilas~~

Galvanicos

→ Celdas comb.

→ Pilas

→ Primarias

→ Secundarias

→ 1 tipo (redox)

→ 2 tipo (galvos)

→ Actividad $\Rightarrow a = \frac{\gamma C_i}{C_i^0}$

→ Prop. Term. $\rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$



