

Celdas electroquímicas y polarización de electrodos

Dr. Iván Jachmanián

ijachman@fq.edu.uy

Laboratorio de Grasas y Aceites

Facultad de Química. Universidad de la República.

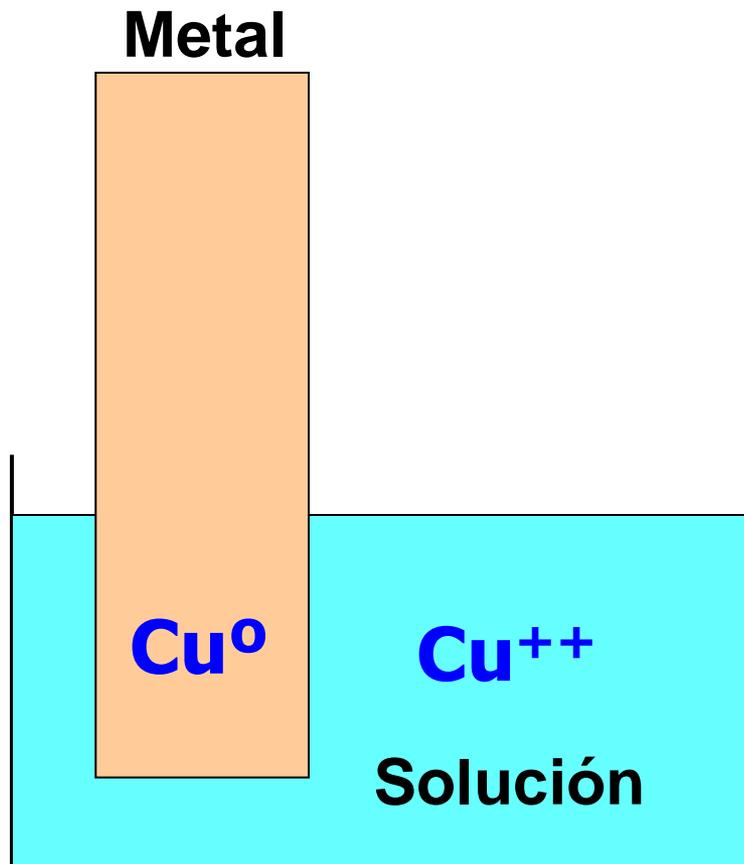
Montevideo. Uruguay.

<http://www.fq.edu.uy>

Potencial de electrodo

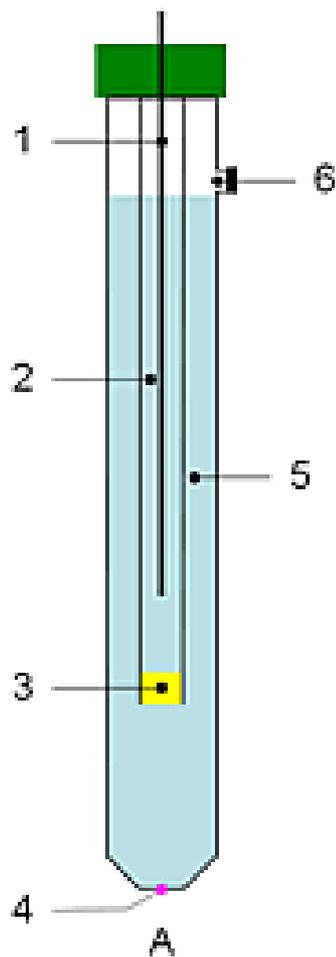
- Equilibrio -

¿qué es un electrodo?

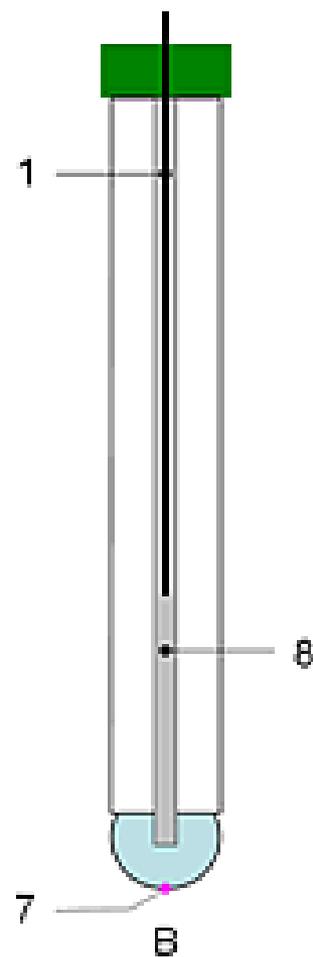


Cualquier “dispositivo”
que genere una
interfase metal/solución

Electrodos con fines específicos



De referencia

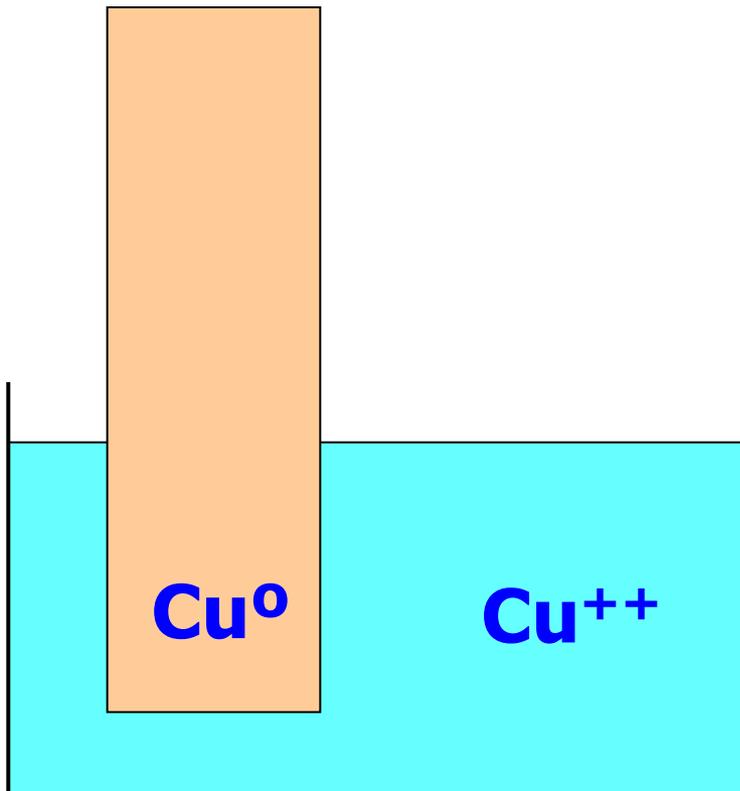


para pH

Electrodos menos “convencionales”



¿qué ocurre si una barra de cobre se introduce en una solución de iones Cu^{++} ?



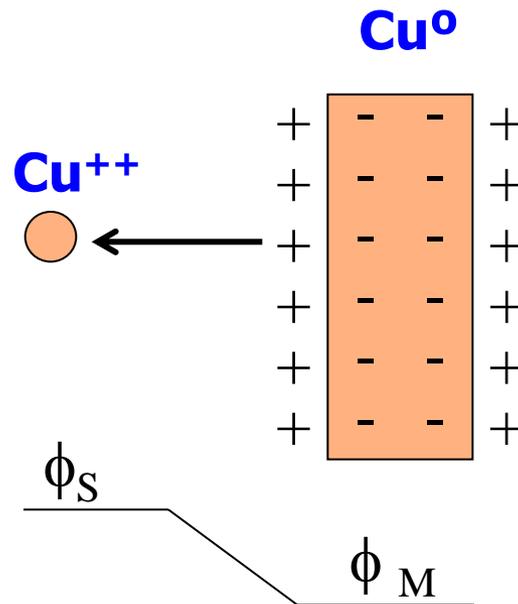
Transcurre el tiempo y:

$[\text{Cu}^{2+}]$ constante

g_{Cu^0} constante

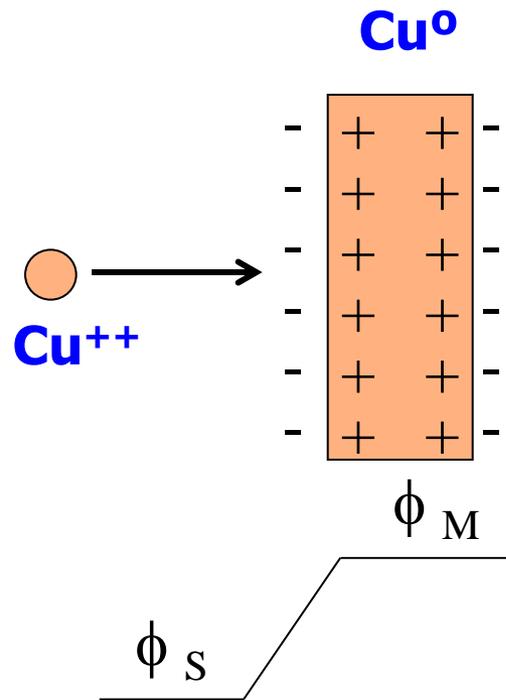
\Rightarrow “no pasa nada”

Y si ocurriera la disolución del metal?:



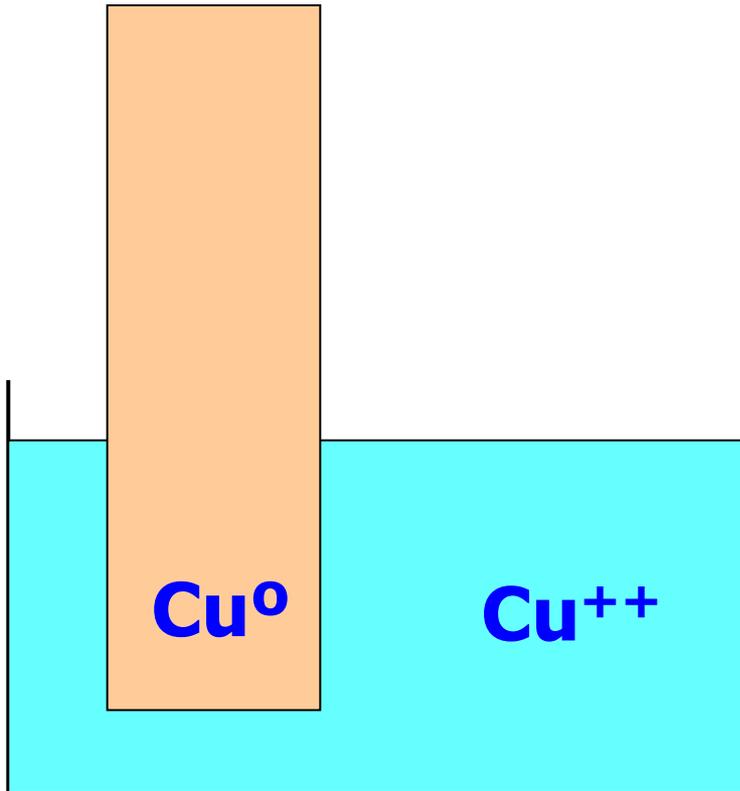
Se generaría una diferencia de potencial que dificultaría la continuación de la disolución.

Y si ocurriera la deposición de iones sobre la superficie metálica?:

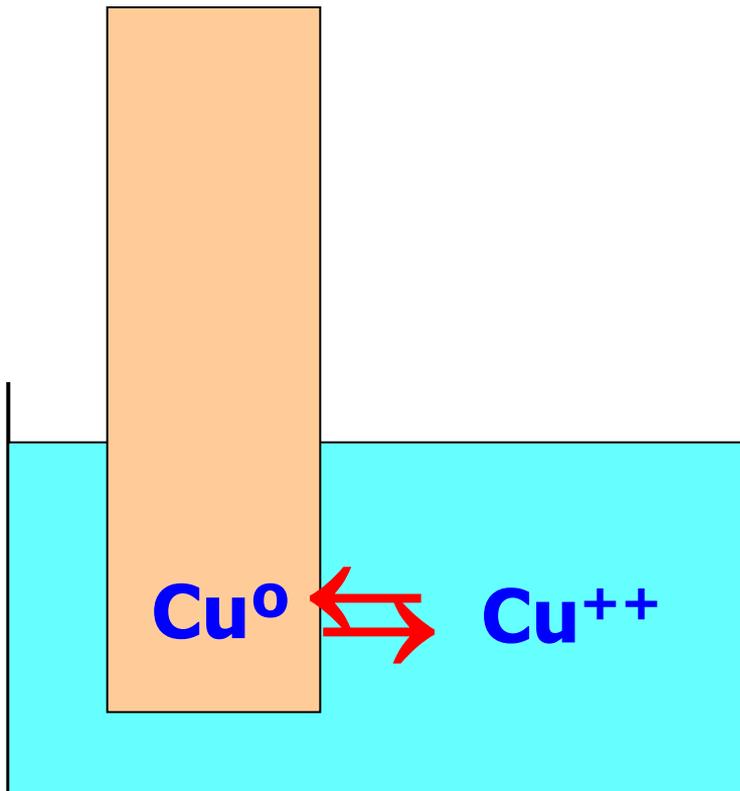


Se generaría una diferencia de potencial que dificultaría la continuación de deposición.

Efectivamente
“no pasará nada”



En realidad:



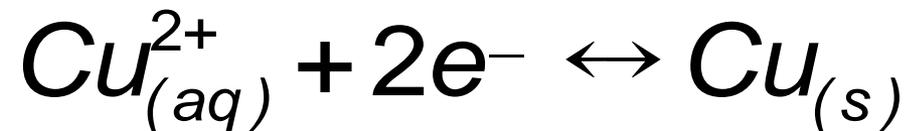
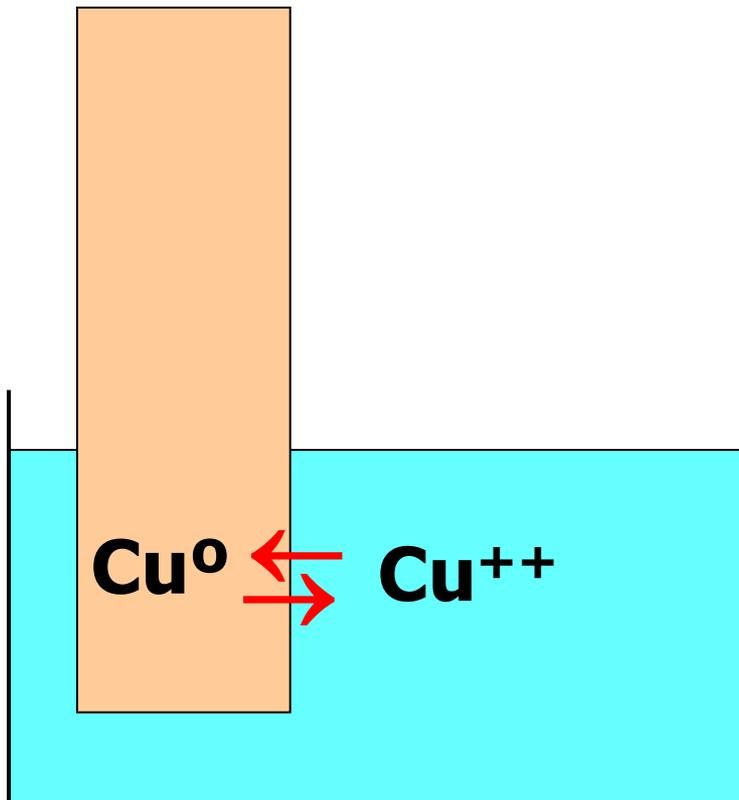
- Oxidación y reducción ocurren a igual velocidad.
- No hay ni disolución ni deposición netas.
- El electrodo está a corriente cero ($i=0$).
- El sistema electroquímico está en “equilibrio”.

Electrodo en equilibrio ($i=0$)

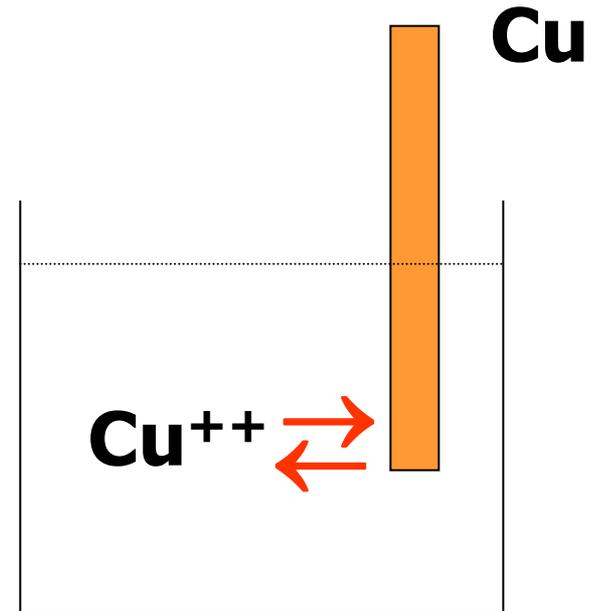
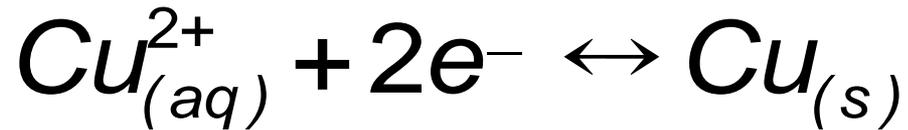
Equilibrio dinámico:

Corriente total = 0

$$V_{red} = V_{ox}$$



Potencial del electrodo a $i=0$



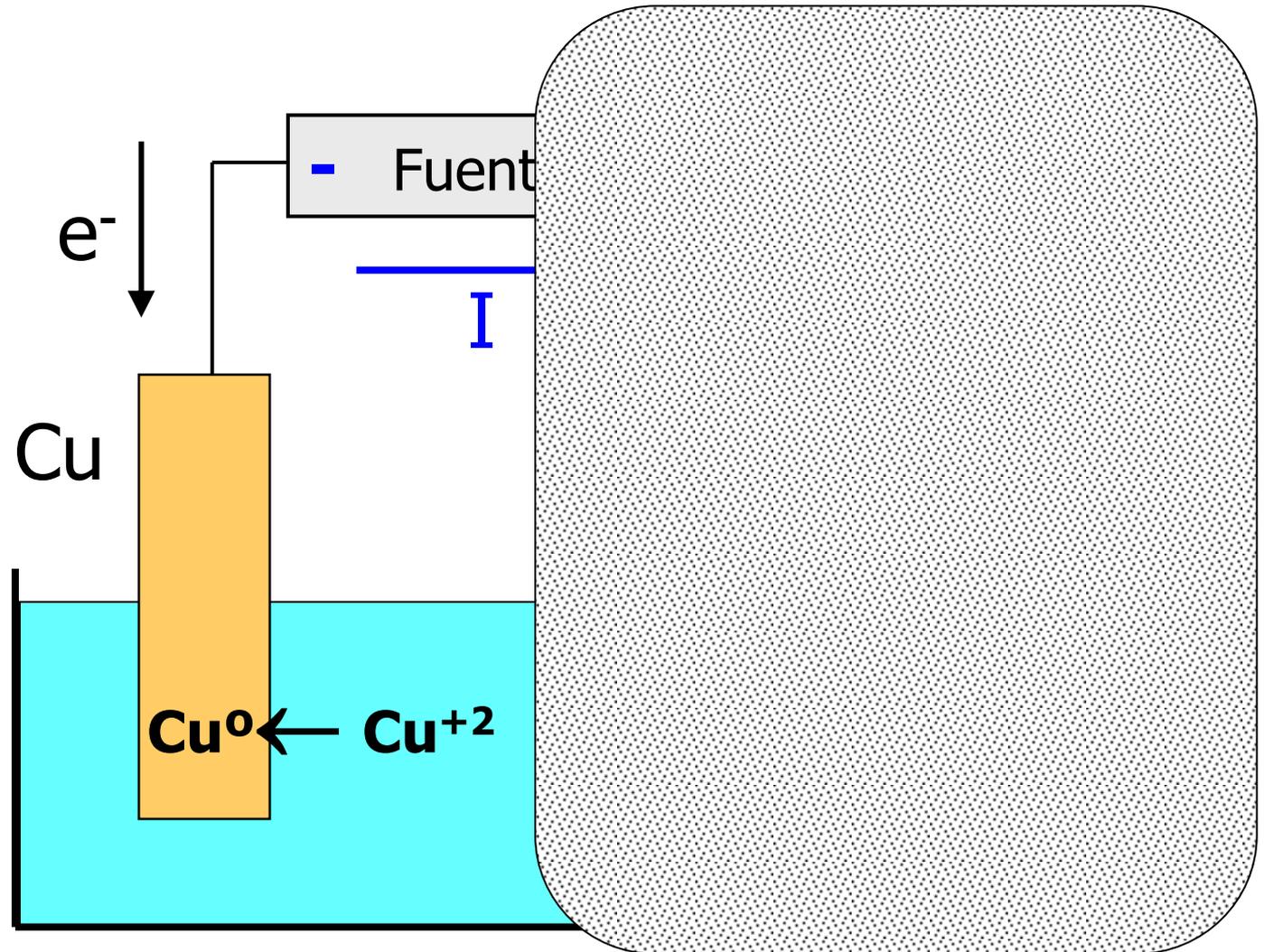
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Potencial de Nernst o potencial a $i=0$

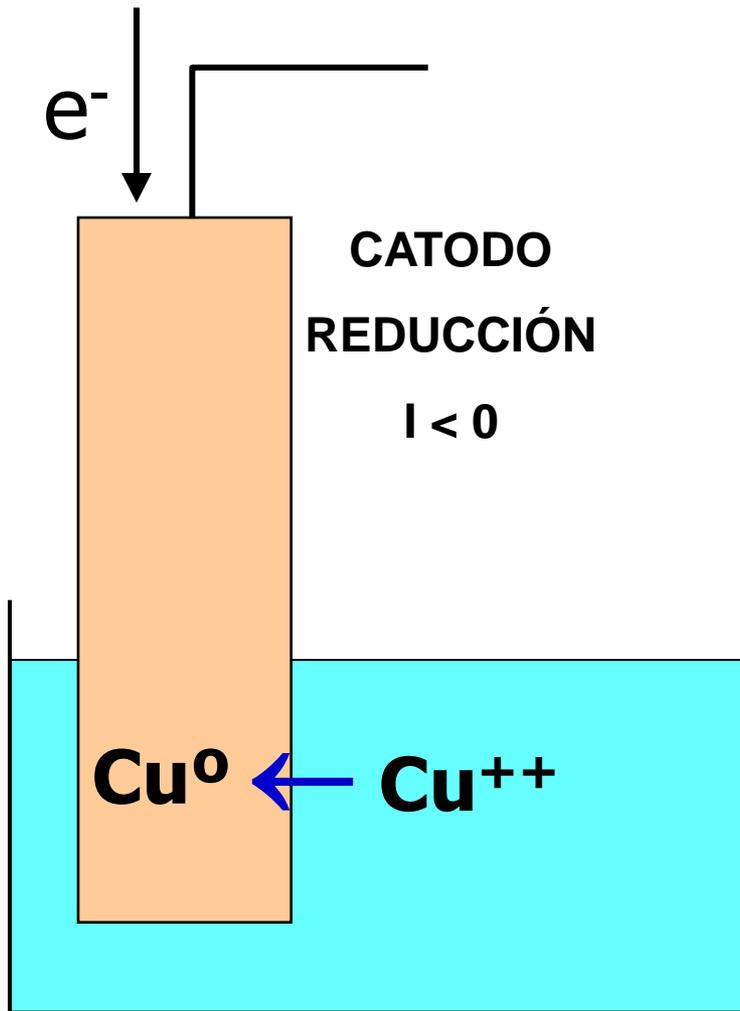
Potencial de electrodo
fuera del equilibrio

- Sobrepotencial -

Electrodo fuera del equilibrio ($i \neq 0$)



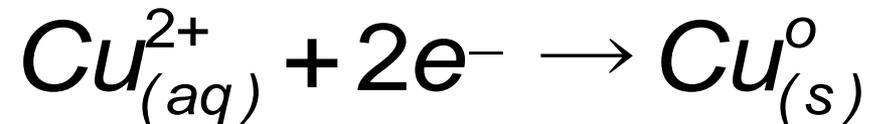
Electrodo operando como cátodo



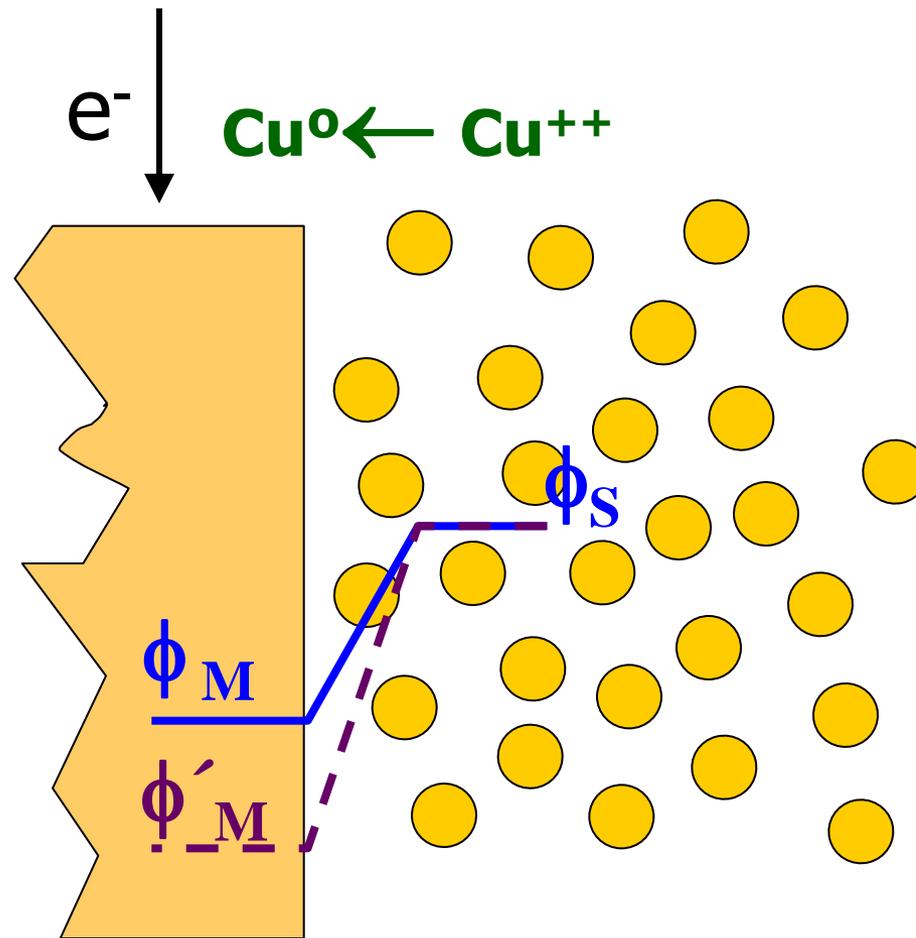
No hay equilibrio:

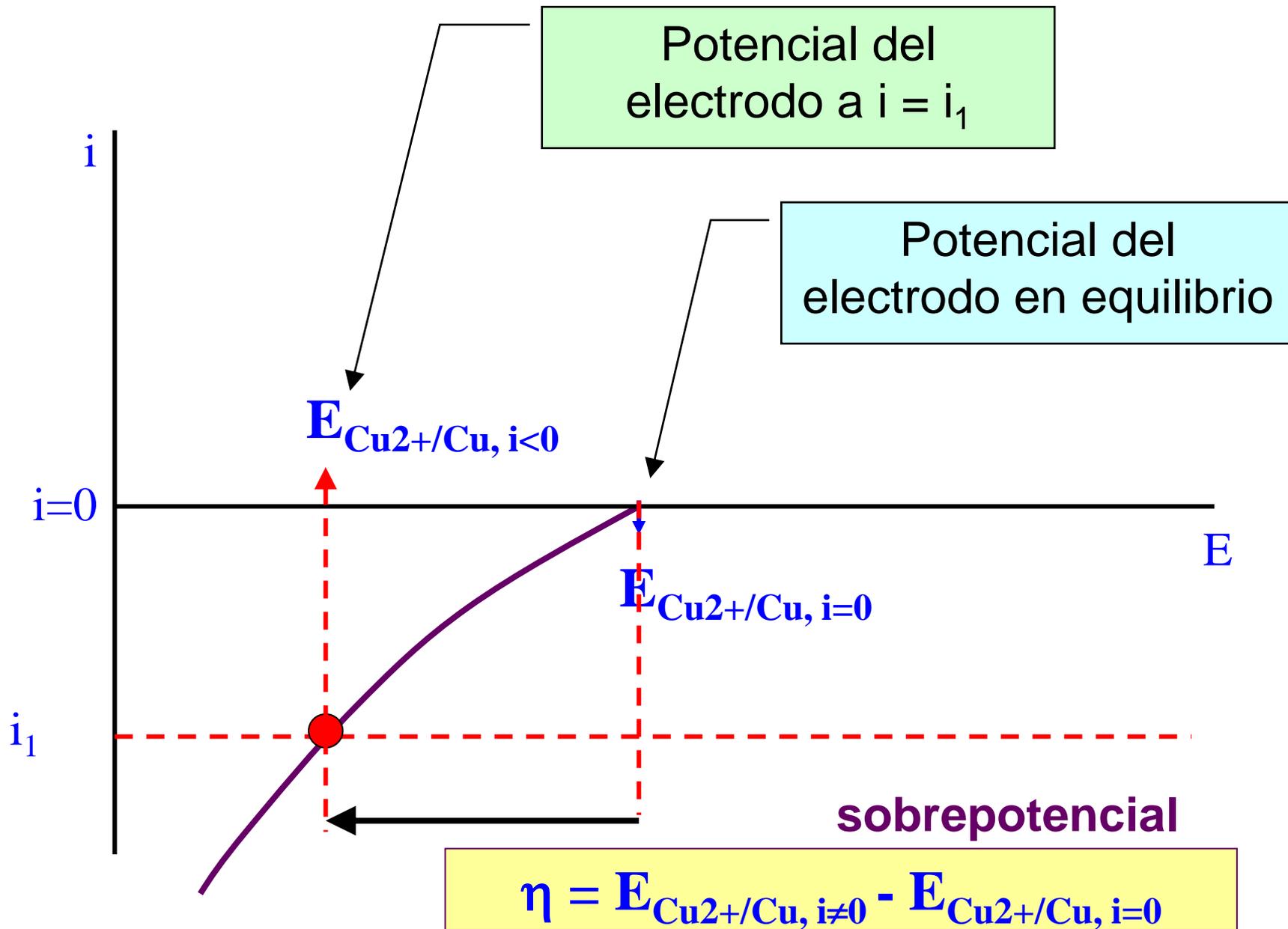
Corriente total < 0

Reacción neta: reducción

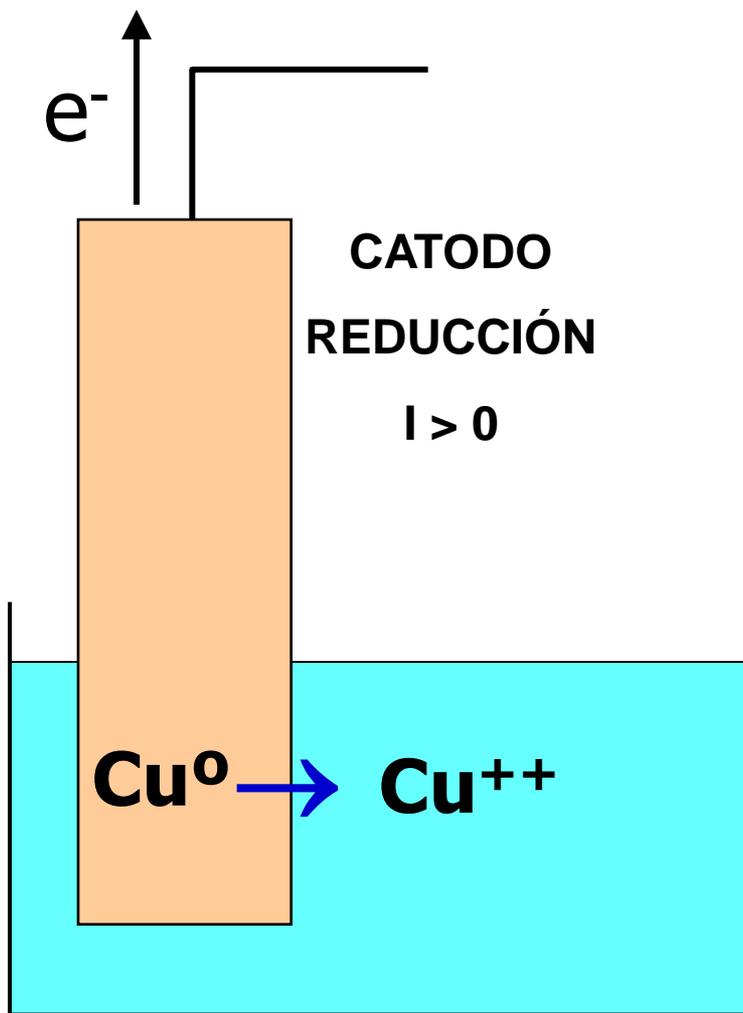


Electrodo operando como cátodo





Electrodo operando como ánodo



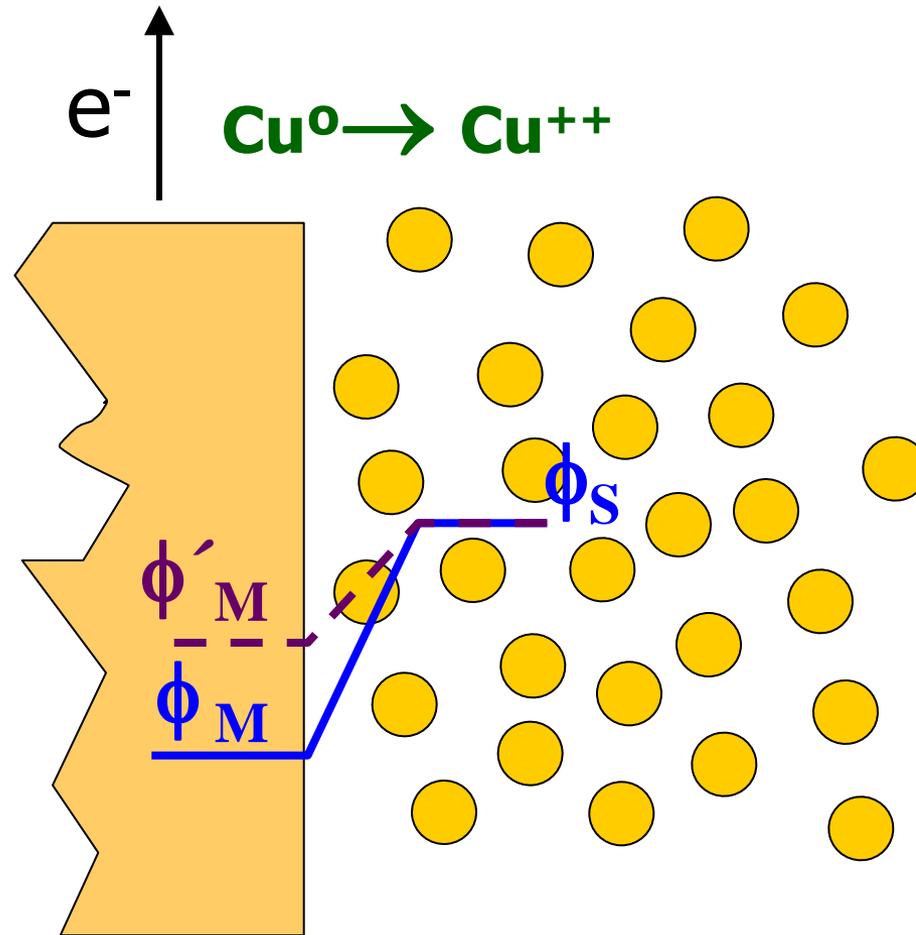
No hay equilibrio:

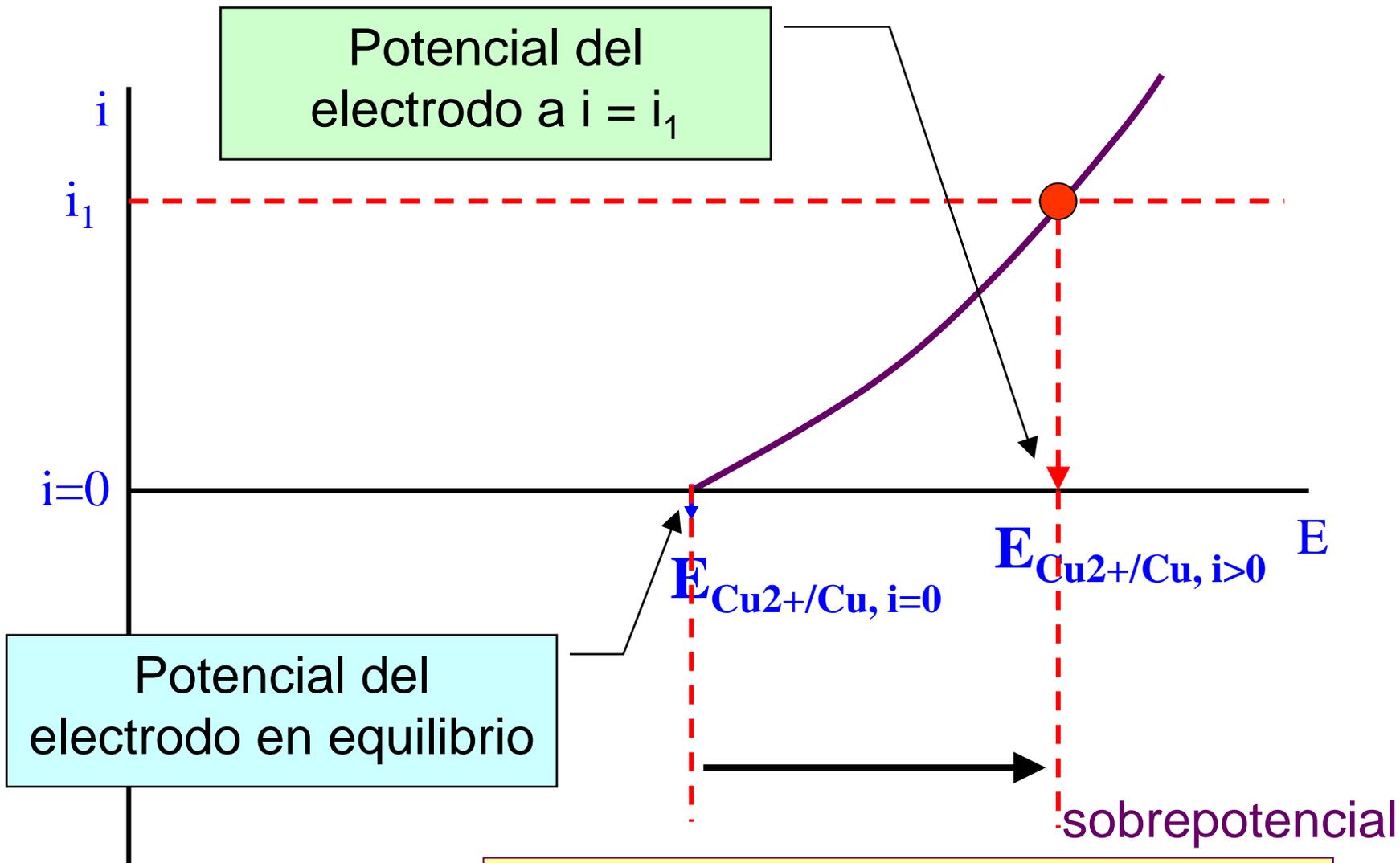
Corriente total > 0

Reacción neta: oxidación



Electrodo operando como ánodo





$$\eta = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i \neq 0} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0}$$

¿Qué es el sobrepotencial?

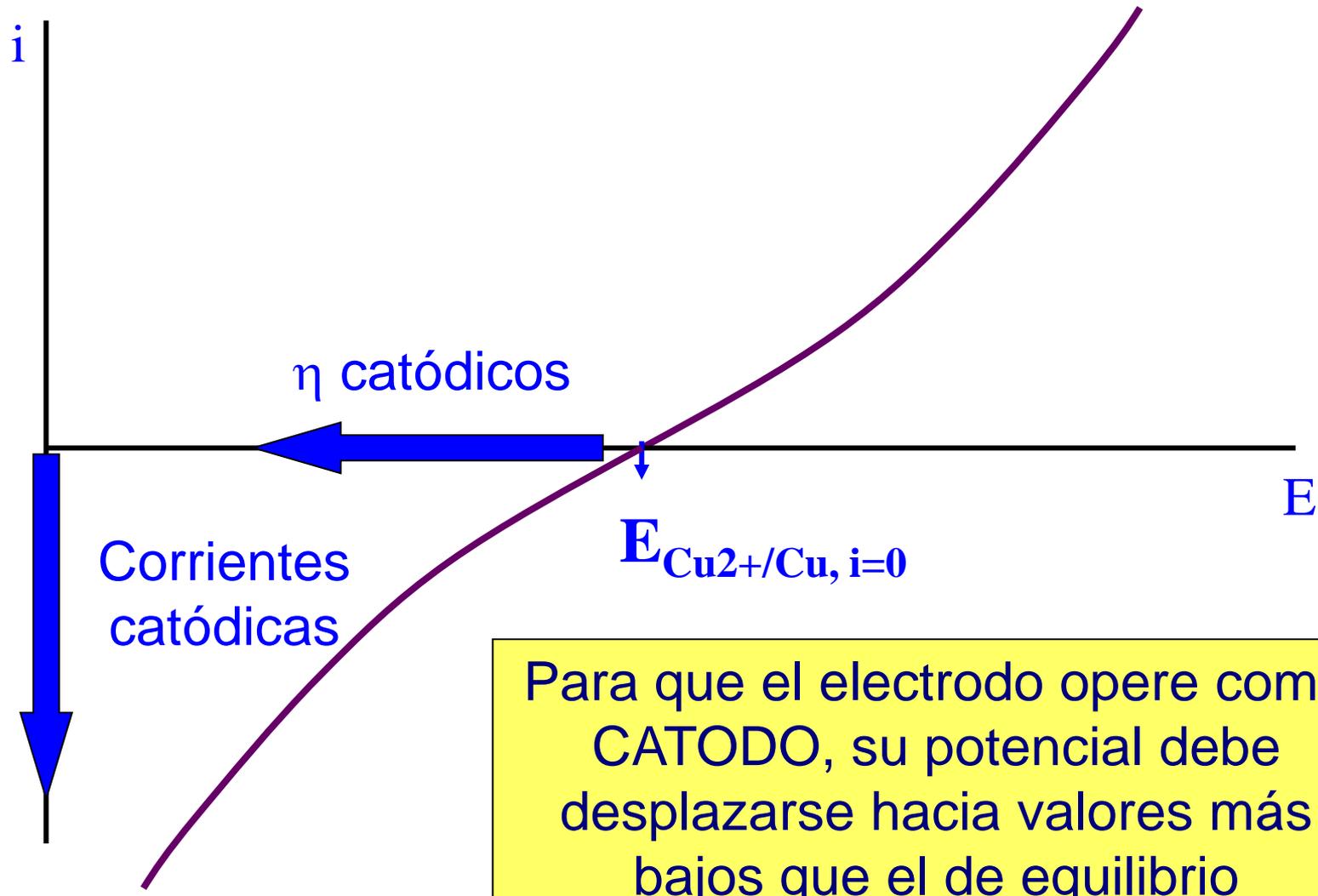
$$\eta = E_{i \neq 0} - E_{i=0}$$

Valor que debe desplazarse el potencial del electrodo con respecto al de equilibrio para obtener una corriente dada

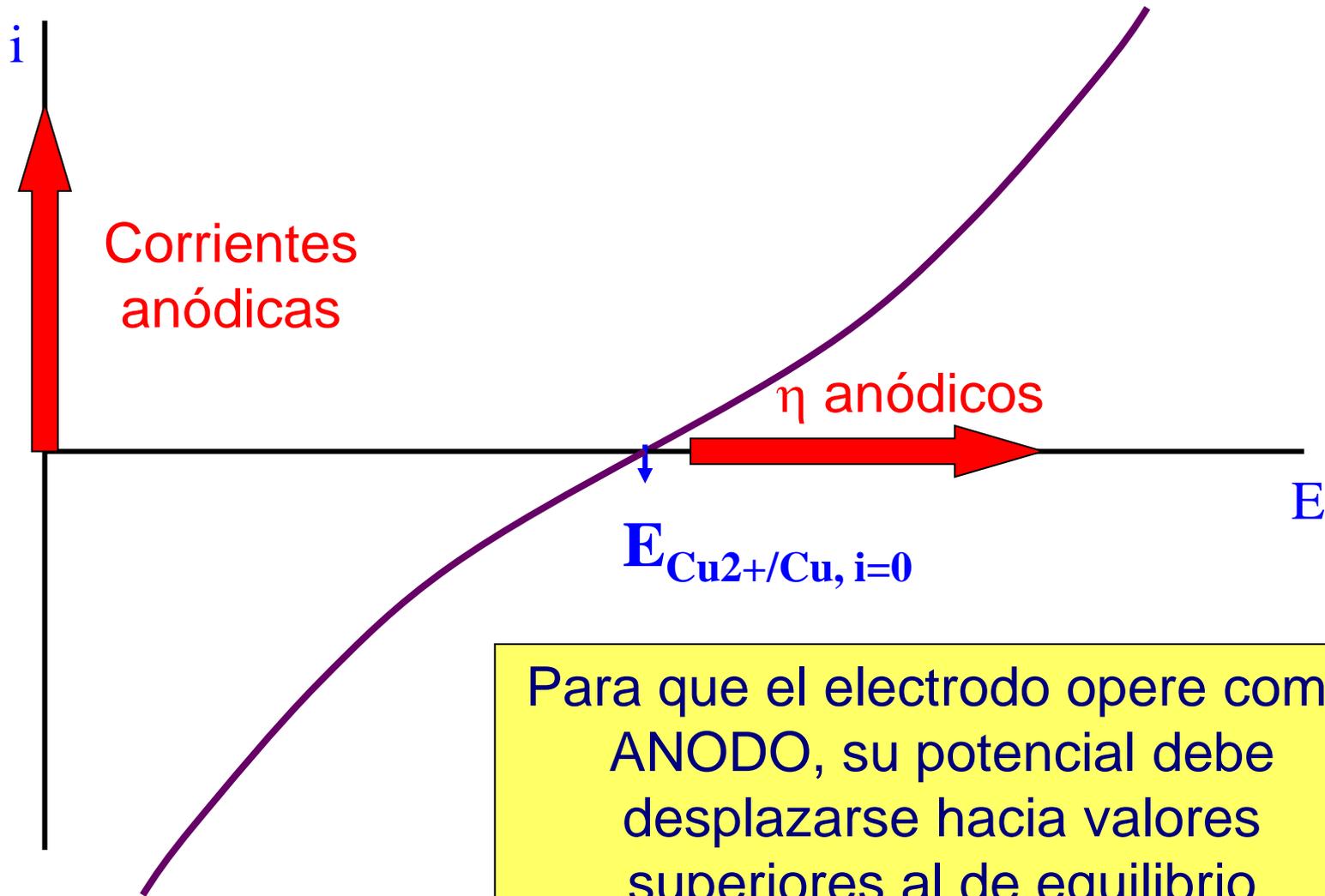
$$\eta_{\text{cátodo}} < 0$$

$$\eta_{\text{ánodo}} > 0$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i \neq 0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0} + \eta$$



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i \neq 0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0} + \eta$$

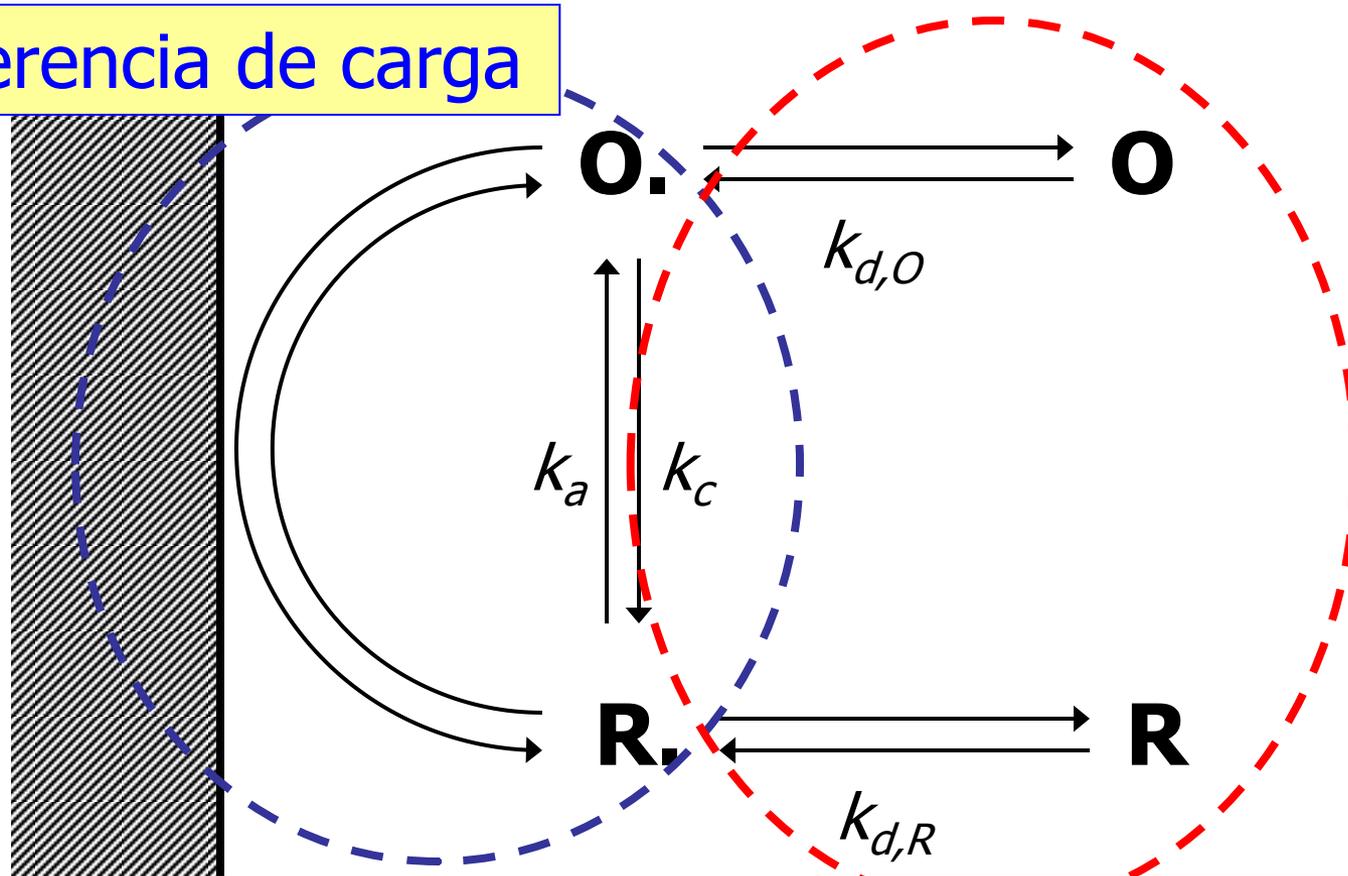




¿Qué fenómenos generan los sobrepotenciales electródicos?

Etapas de una reacción electroquímica

Transferencia de carga



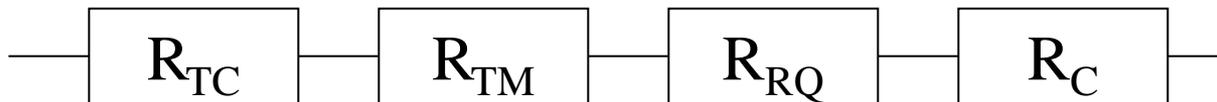
Transferencia de masa

*Todas las etapas involucradas generan
SOBREPOTENCIAL:*

- 1.- Transferencia de carga
- 2.- Transferencia de masa
- 3.- Reacción química
- 4.- Cristalización
- 5.- etc...

$\eta_{TOTAL} = \eta_{TC} + \eta_{TM} + \eta_{RQ} + \eta_{C+...}$ Los sobrepotenciales “se oponen”
a la ocurrencia de la reacción

Modelo de resistencias en serie





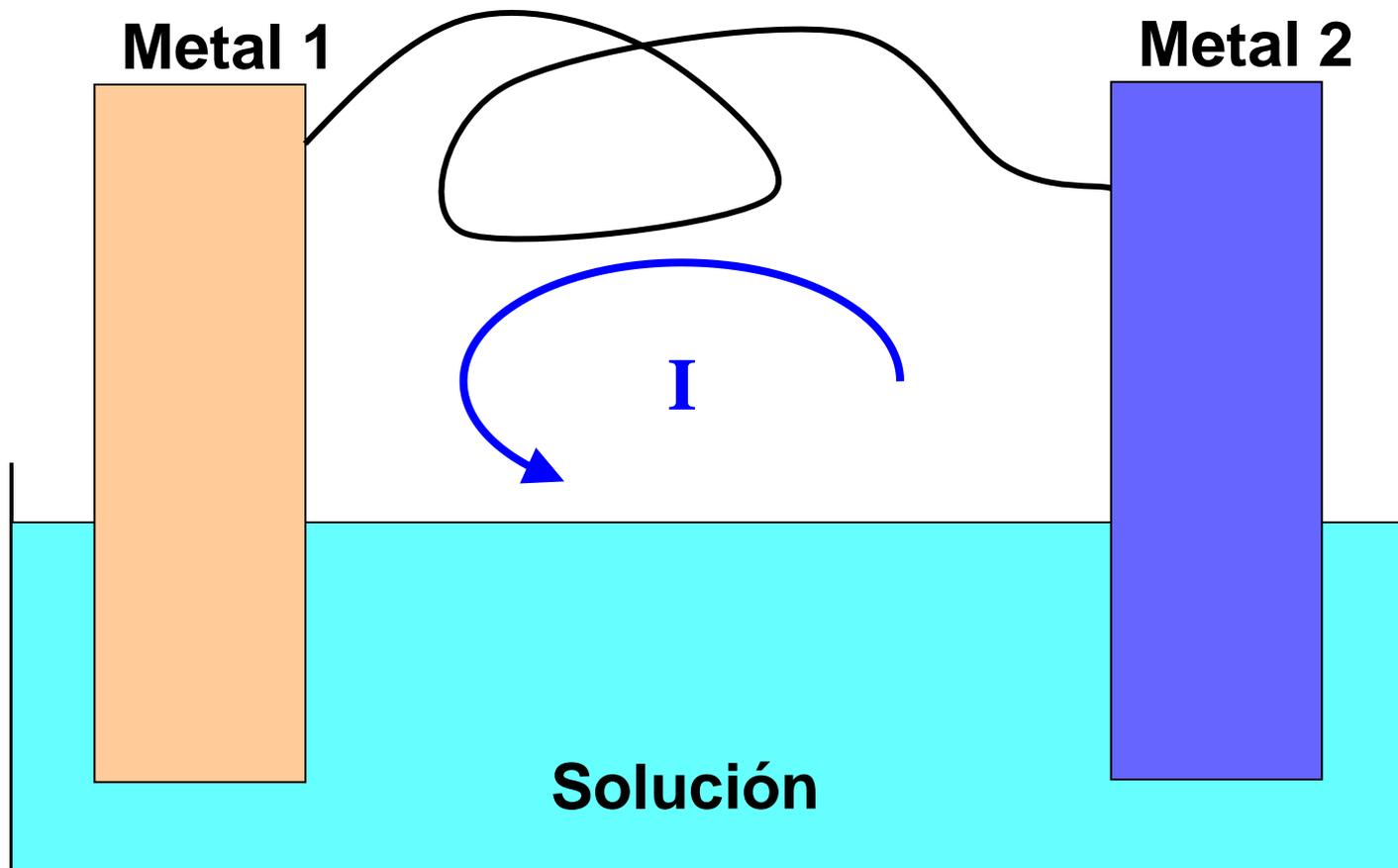
Celdas electroquímicas

¿qué es una celda?

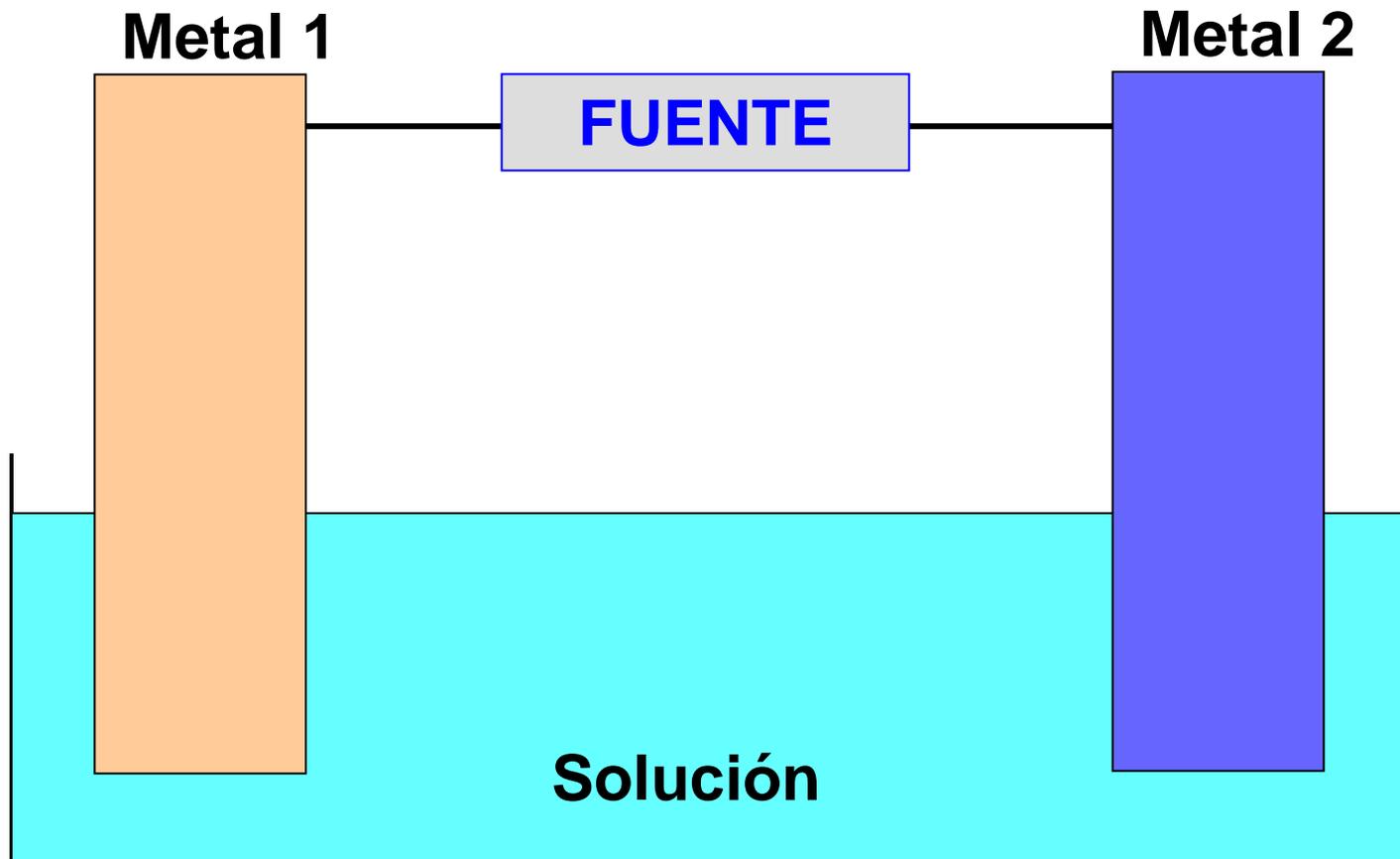


¿qué es una celda electroquímica?

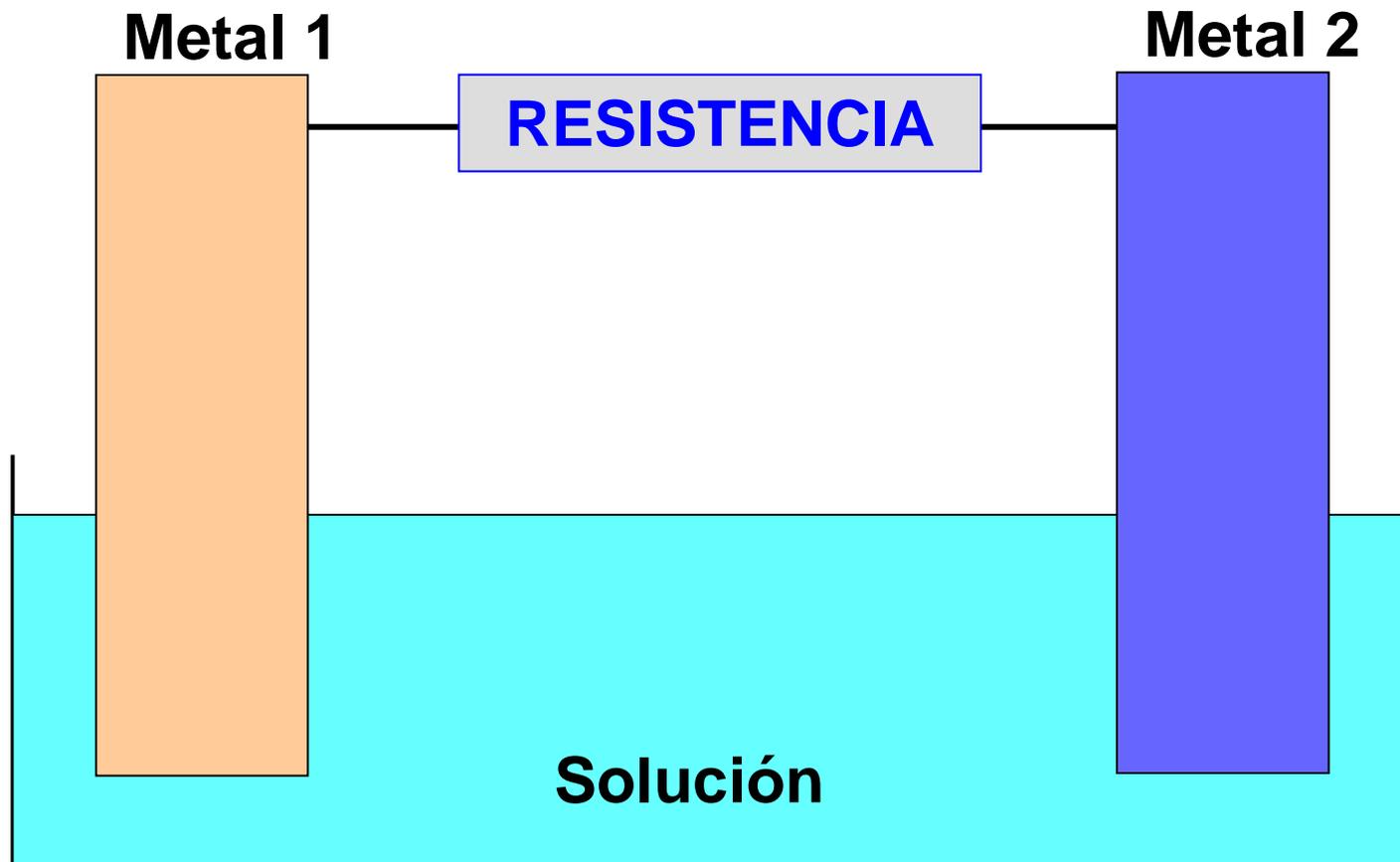
Un conjunto de dos electrodos “interactuando”



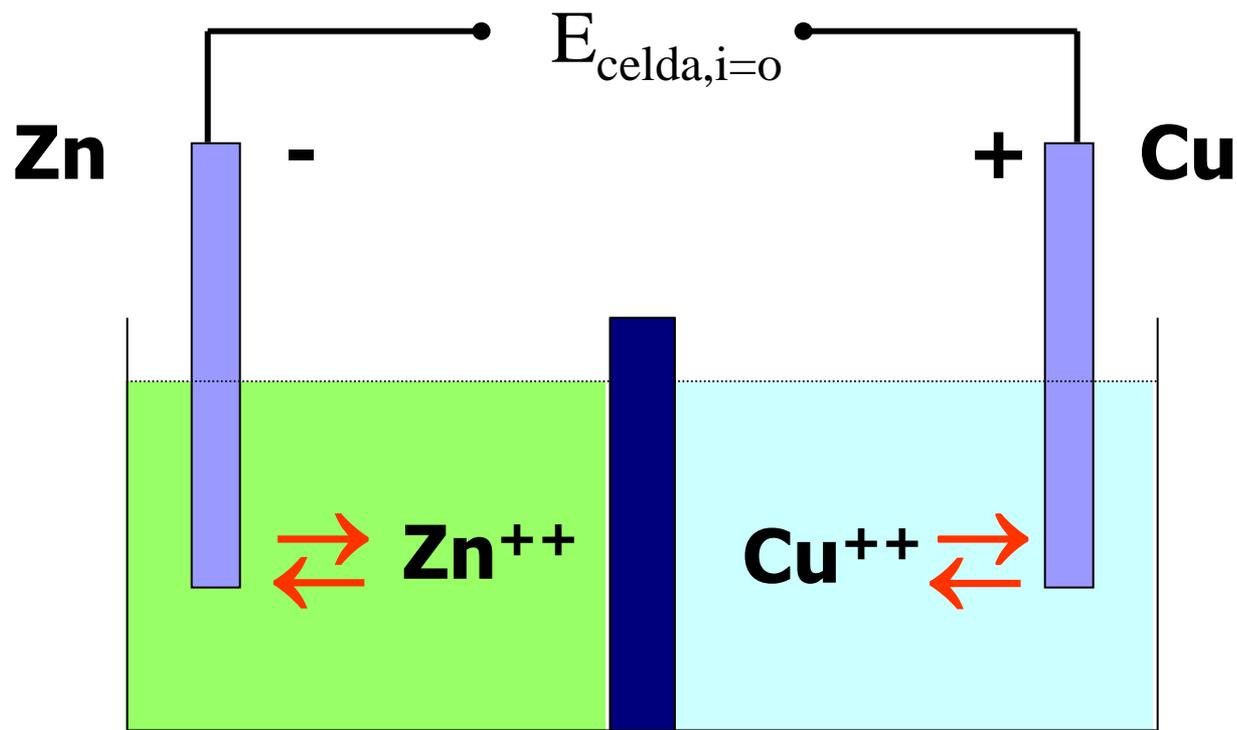
Celda electrolítica



Celda galvánica



Celda de Daniels



$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.34 \text{ V}$$



$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0.76 \text{ V}$$

Celda de Daniels en “equilibrio”

Potencial de celda en equilibrio ($I=0$ o circuito “abierto”)

$$E_{\text{celda}, i=0} = E_{\text{cátodo}, i=0} - E_{\text{ánodo}, i=0}$$

$$E_{\text{celda}, i=0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, i=0}$$



$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$$

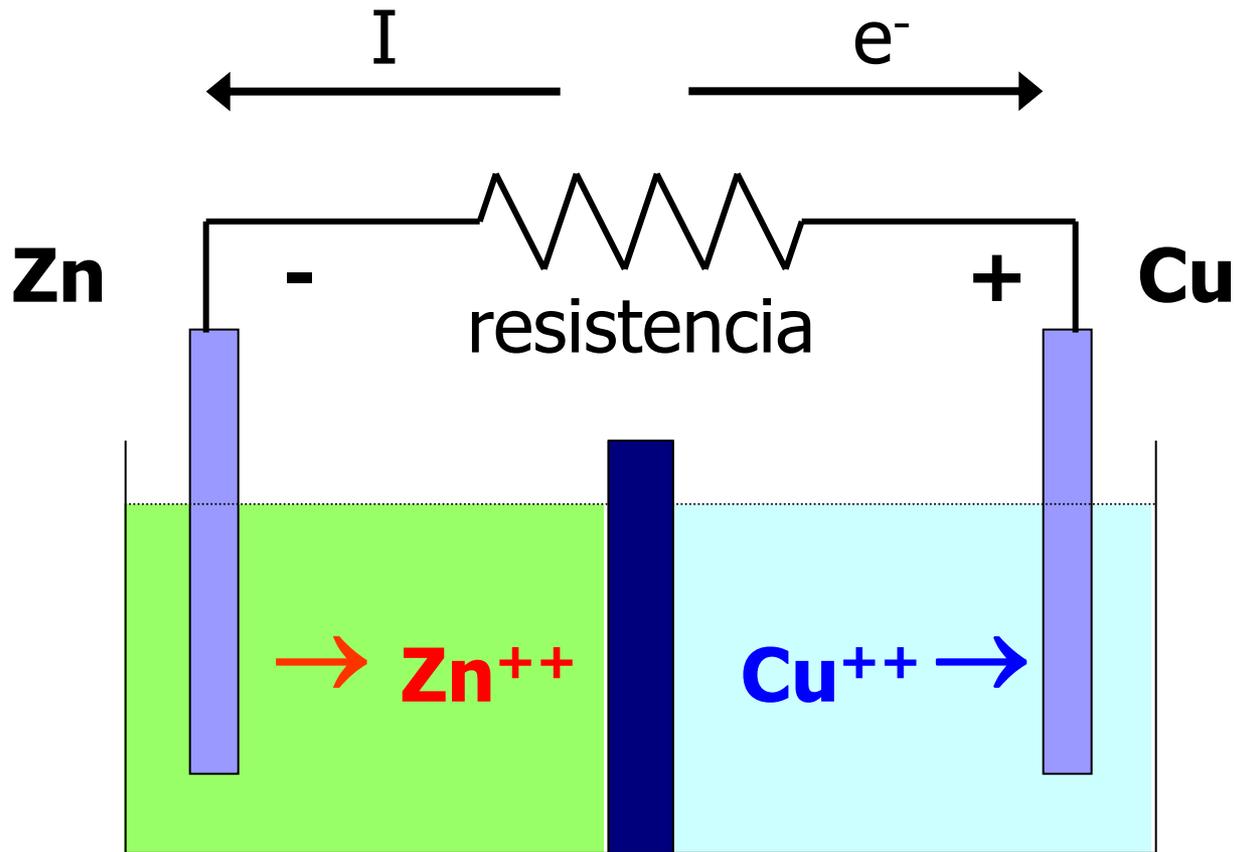


$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$$

$$E_{M^{2+}/M} = E^{\circ}_{M^{2+}/M} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{M^{2+}}}$$

$$E_{\text{celda}, i=0} = 1.10 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

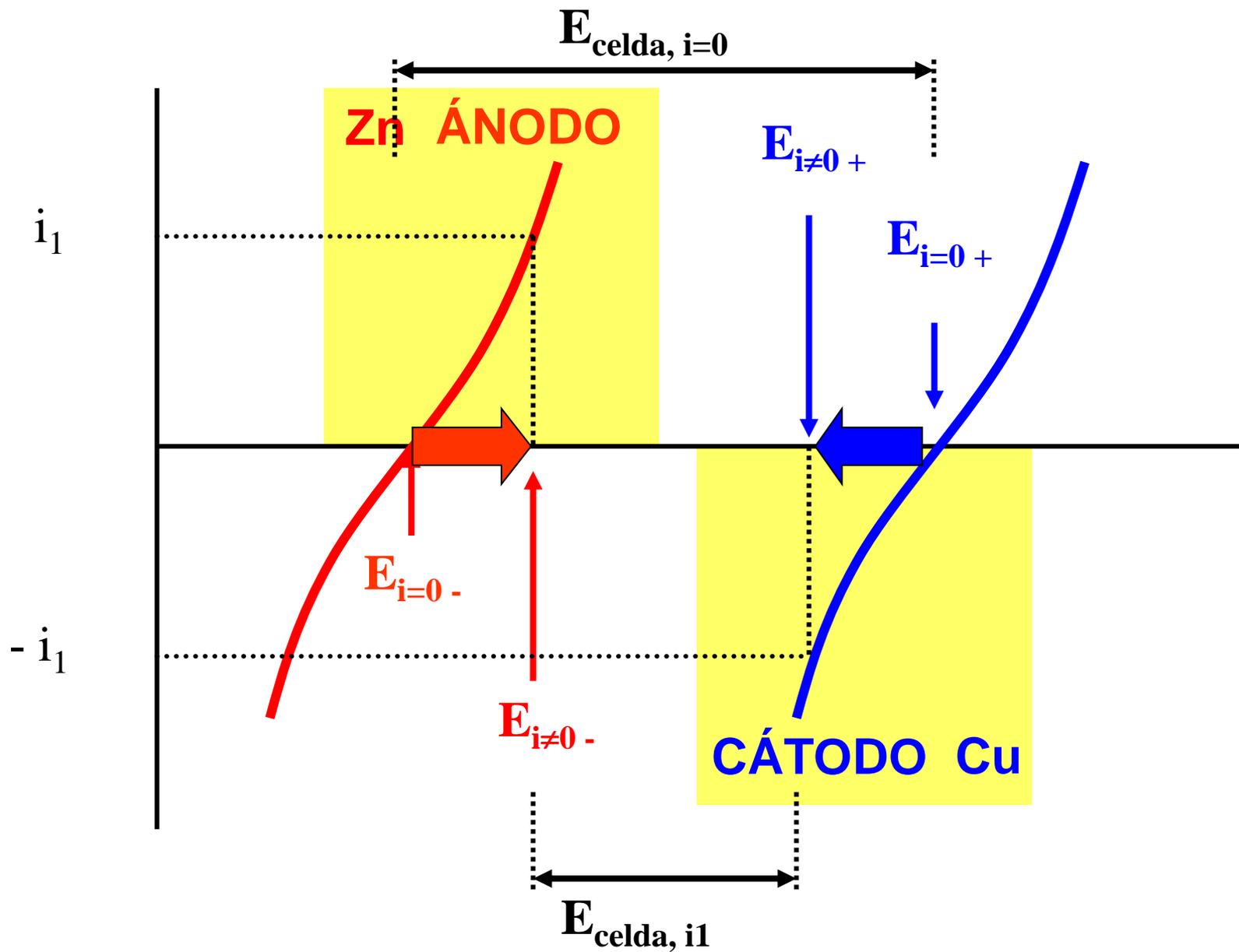
Operando como celda galvánica



Cátodo (red)



Ánodo (oxid)



Celda de Daniels en operación

Potencial de celda fuera del equilibrio ($I \neq 0$, en “descarga”)

$$E_{\text{celda}, i \neq 0} = E_{\text{cátodo}, i \neq 0} - E_{\text{ánodo}, i \neq 0}$$

$$E_{\text{celda}, i \neq 0} = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0} + \eta_{\text{C}}) - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, i=0} + \eta_{\text{A}})$$

$$E_{\text{celda}, i \neq 0} = E_{\text{celda}, i=0} + \eta_{\text{C}} - \eta_{\text{A}} < 0$$

Potencia disipada en resistencia:

$$\text{Pot} = (E_{\text{celda}, i \neq 0}) \times I = (E_{\text{celda}, i=0}) \times I + (\eta_{\text{C}} - \eta_{\text{A}}) \times I < 0$$

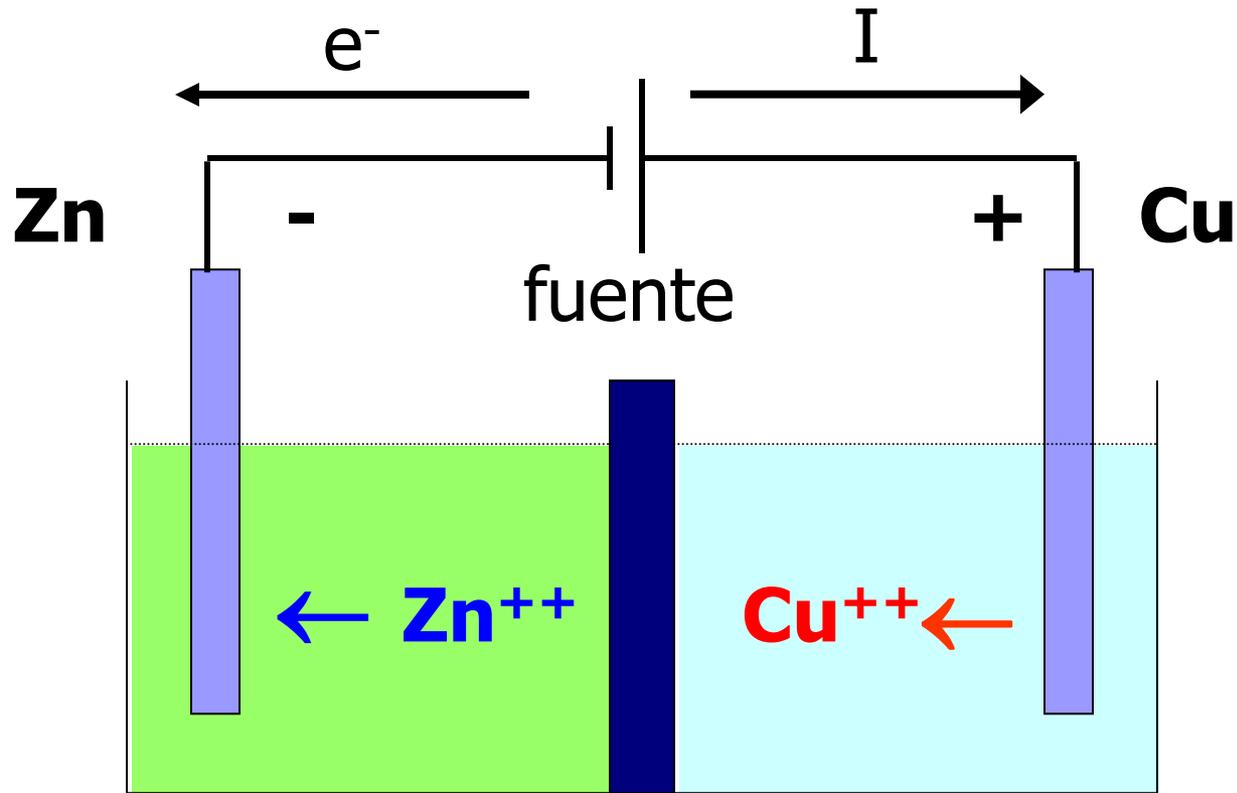
Sistema tipo Daniels operando como celda galvánica:

- Consume iones cobre.
- Puede entregar un voltaje máximo igual a

$$E_{\text{CELDA}, i=0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, i=0}$$

- A mayor corriente mayor sobrepotencial y menor voltaje de celda.
- Sobrepotencial: implica potencia no “útil”.

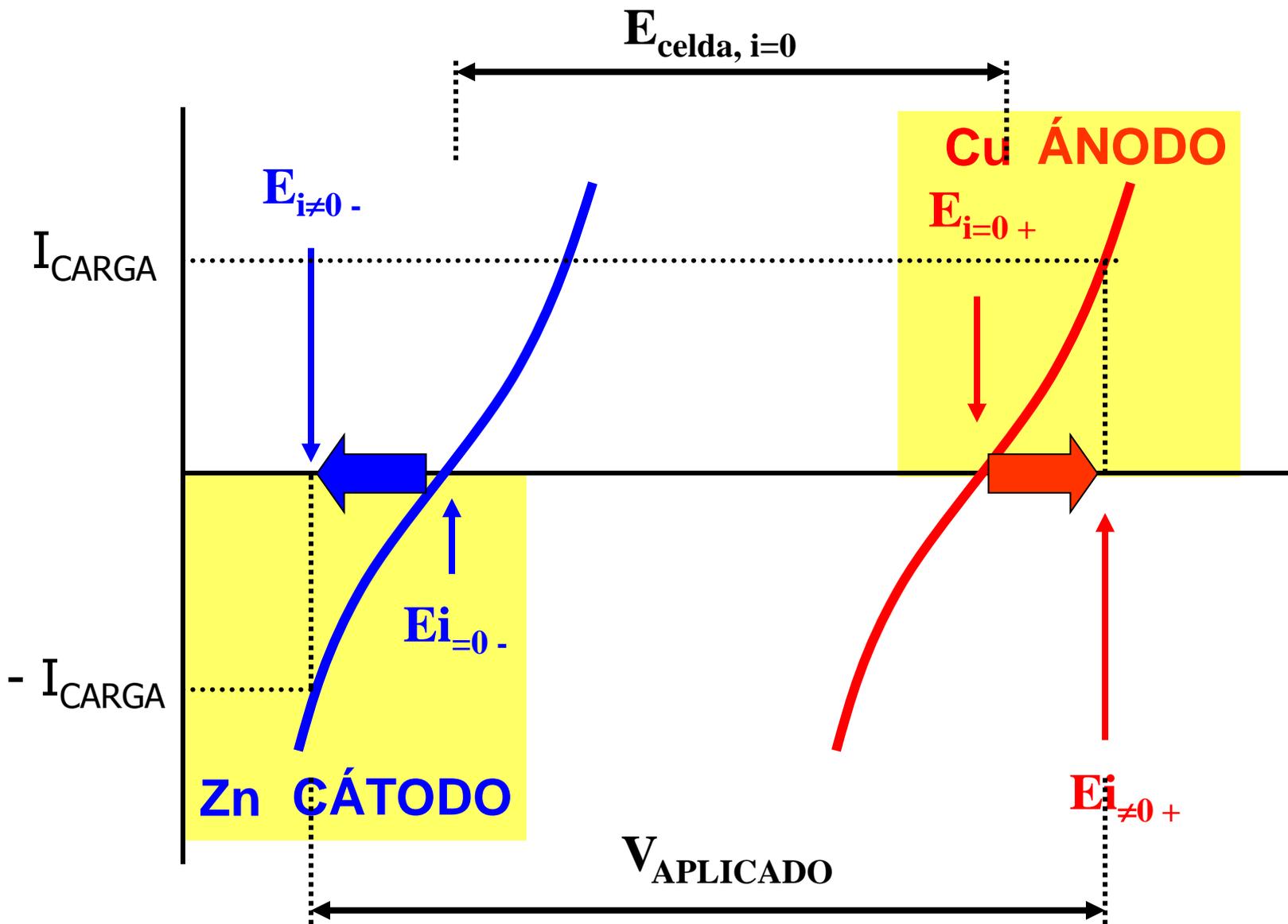
Operando como celda electrolítica (carga)



Anodo (oxid)



Cátodo (red)



Celda de Daniels en electrólisis

Potencial de celda fuera del equilibrio ($I \neq 0$, en “carga”)

$$V_{\text{aplicado}} = E_{\text{ánodo}, i \neq 0} - E_{\text{cátodo}, i \neq 0}$$

$$V_{\text{aplicado}} = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0} + \eta_A) - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, i=0} + \eta_C)$$

$$V_{\text{aplicado}} = E_{\text{celda}, i=0} + \eta_A - \eta_C > 0$$

Potencia “gastada” por la fuente:

$$\text{Pot} = V_{\text{aplicado}} \times I = (E_{\text{celda}, i=0}) \times I + \eta_A - \eta_C \times I > 0$$

Sistema tipo Daniels operando como celda electrolítica:

- Genera iones cobre.
- Mínimo voltaje que se le debe aplicar:

$$V_{\text{aplicado, mínimo}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, i=0} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, i=0}$$

- A mayor voltaje aplicado mayor corriente y mayor sobrepotencial.
- Sobrepotencial: implica potencia “extra” que debe entregar la fuente.

Sobrepotenciales

- Costo operativo “extra”, tanto en celdas galvánicas como electrolíticas.
- Fenómeno a minimizar para incrementar la eficiencia de las celdas.

¿cómo minimizar este fenómeno?

- Operando a la menor I posible (proceso más “reversible”).
- Diseño: modificando la cinética del proceso.

¿Cuándo una celda galvánica presentará el máximo sobrepotencial posible?

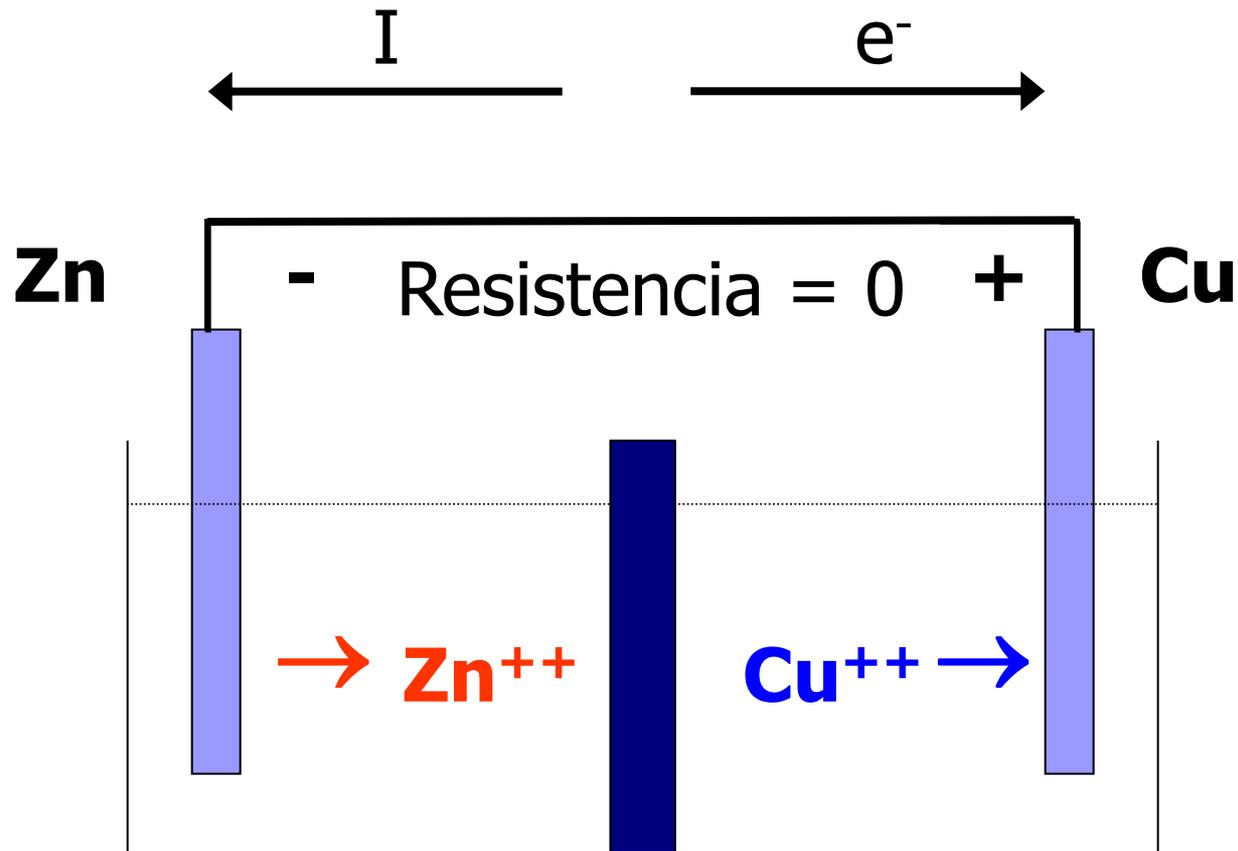
η aumenta con I

Cuando opere a la máxima corriente

I aumenta si baja R

Cuando opere en **cortocircuito**

Celda galvánica en cortocircuito

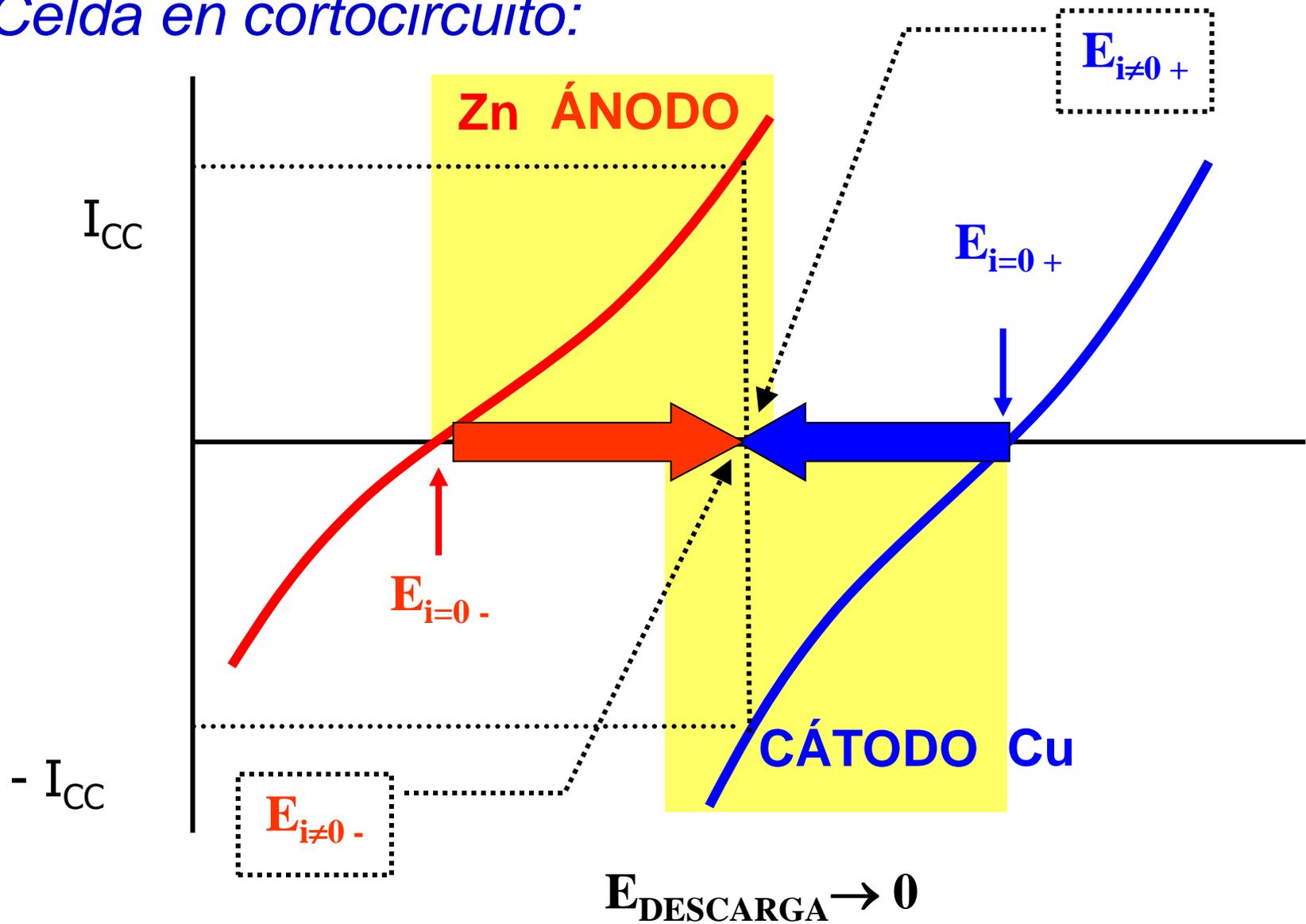


Cátodo

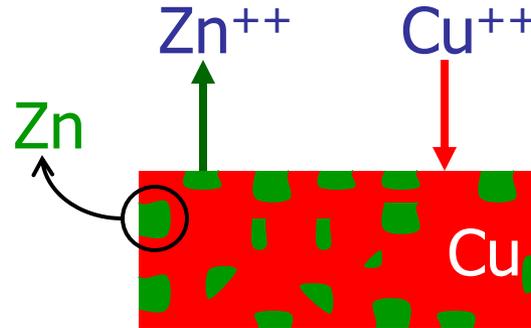


Anodo

Celda en cortocircuito:



CORROSIÓN POR "PILAS" LOCALES

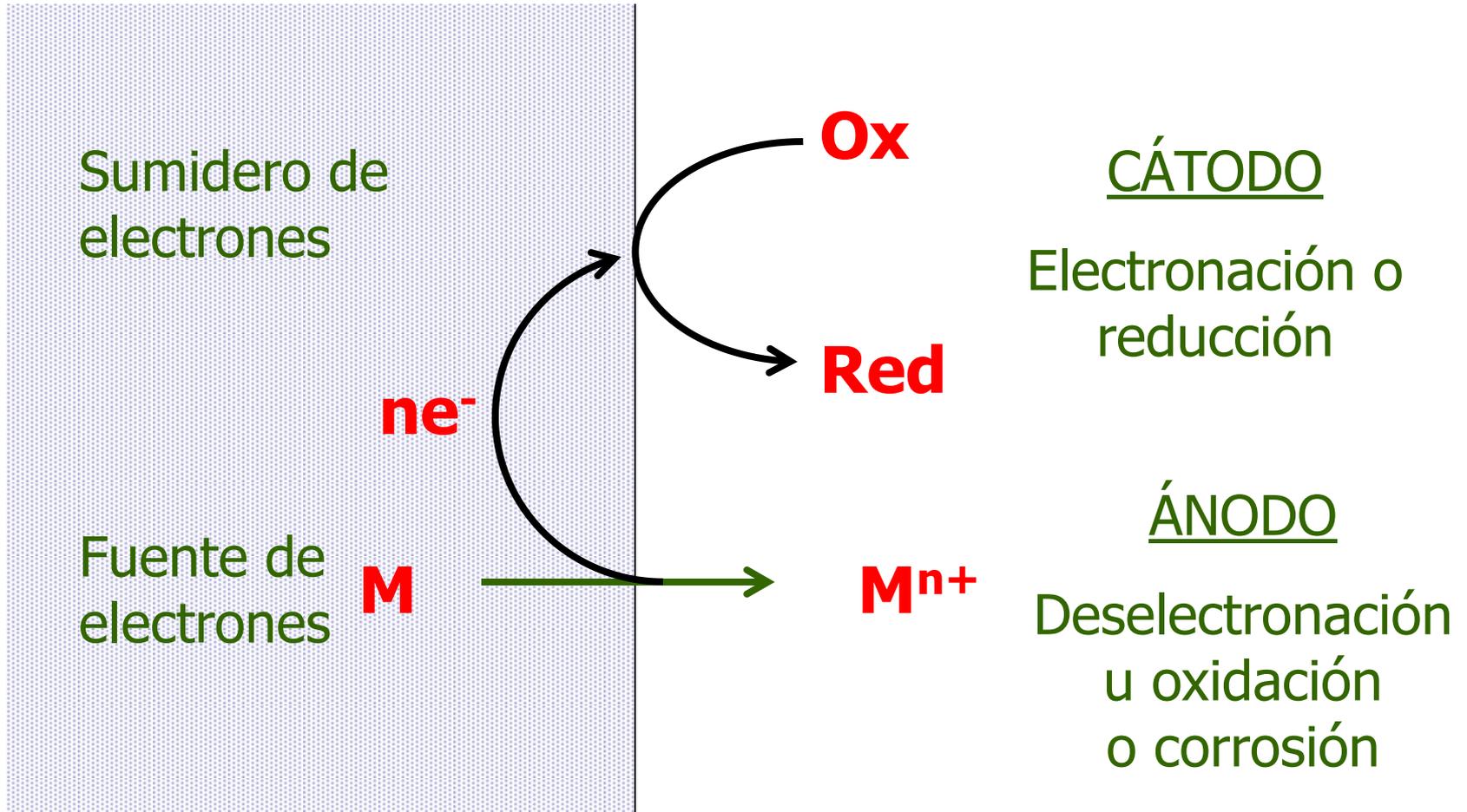


La corrosión es consecuencia de la existencia de impurezas en la superficie:

Ánodos y Cátodos con localización definida.

$$I_{\text{corrosión}} = I_{\text{ánodo}} = - I_{\text{cátodo}}$$

Corrosión: Disolución anódica de superficies metálicas



Ejemplos de celdas en “cortocircuito”





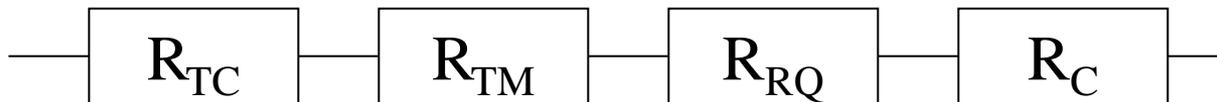
¿Qué fenómenos generan los sobrepotenciales electródicos?

*Todas las etapas involucradas generan
SOBREPOTENCIAL:*

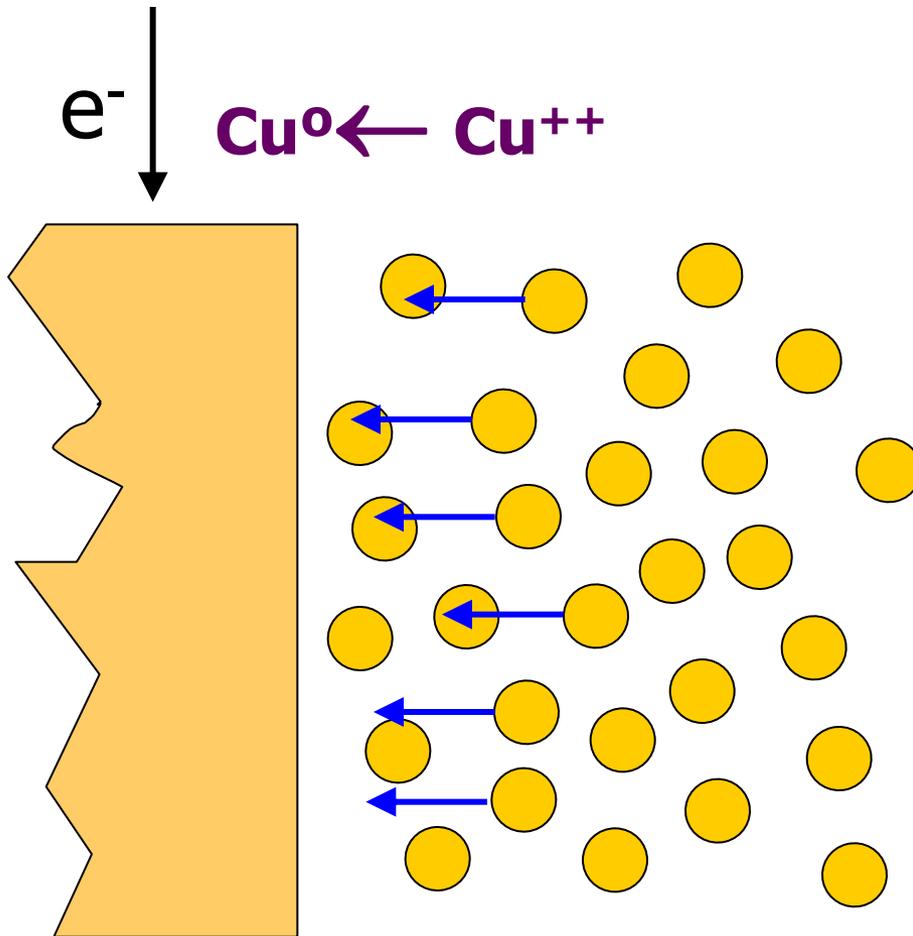
- 1.- Transferencia de carga
- 2.- Transferencia de masa
- 3.- Reacción química
- 4.- Cristalización
- 5.- etc...

$\eta_{TOTAL} = \eta_{TC} + \eta_{TM} + \eta_{RQ} + \eta_{C+...}$ Los sobrepotenciales “se oponen”
a la ocurrencia de la reacción

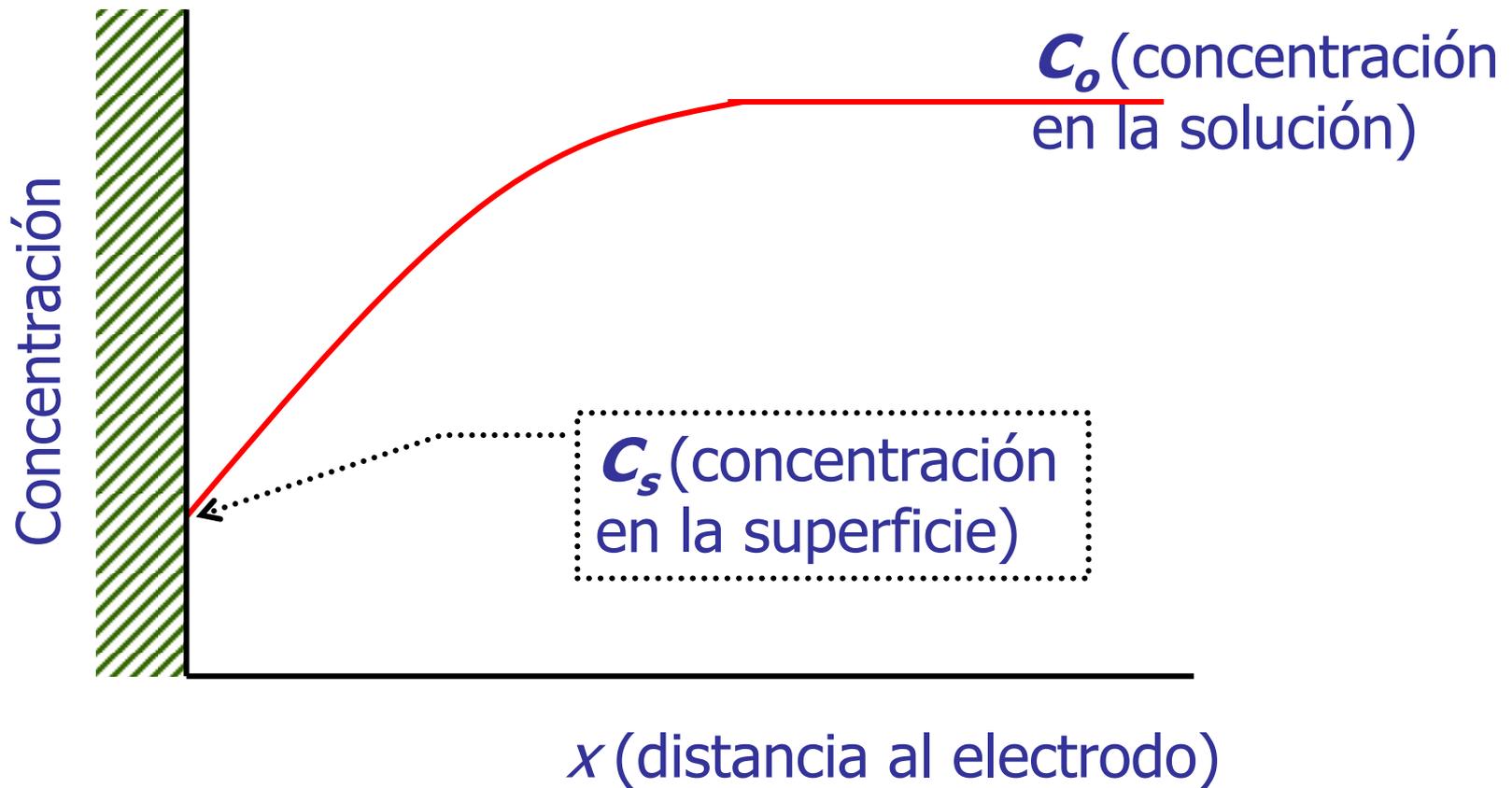
Modelo de resistencias en serie



Electrodo operando como cátodo



- Concentración de iones en la solución adyacente a la superficie es inferior a la existente en el seno de la solución.



Para una dada corriente i corresponderá un perfil de concentración (estado estacionario).

Potencial de equilibrio
(Nernst, $i=0$):

$$E_{i=0} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_o}$$

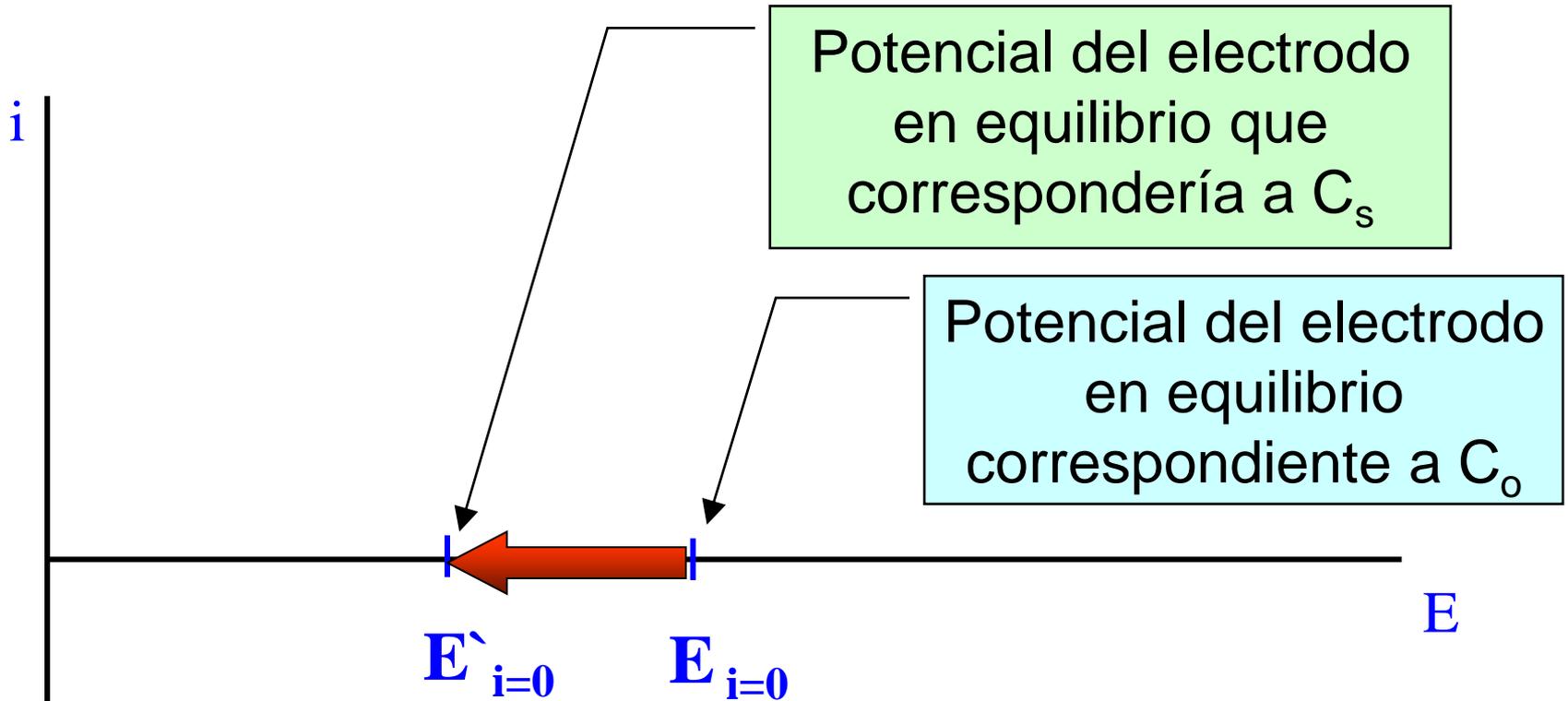
C_o = concentración en la solución

Potencial de equilibrio "aparente"
correspondiente a la concentración en
la superficie:

$$E'_{i=0} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_s}$$

C_s = concentración que "ve" el electrodo en
su superficie

$$C_s < C_o \quad \Rightarrow \quad E'_{i=0} < E_{i=0}$$

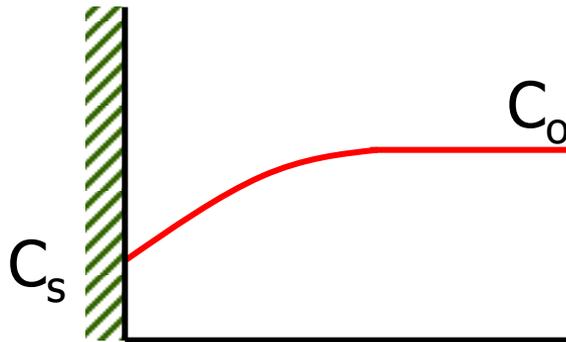


$$\eta_{TM} = E'_{i=0} - E_{i=0} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_o}$$

Sobrepotencial de transferencia de masa

$$\eta_{TM} = E'_{i=0} - E_{i=0} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_o}$$

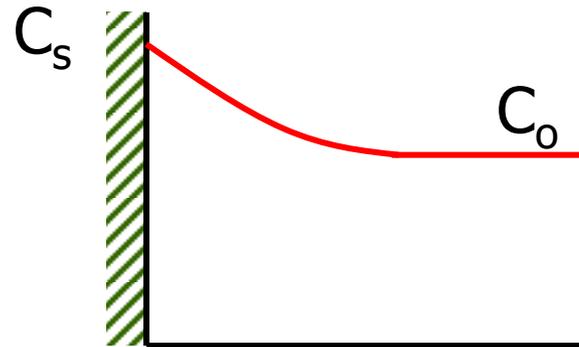
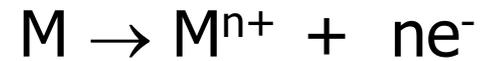
CÁTODO



$$C_o > C_s$$

$$\eta_{TM} < 0$$

ÁNODO



$$C_o < C_s$$

$$\eta_{TM} > 0$$