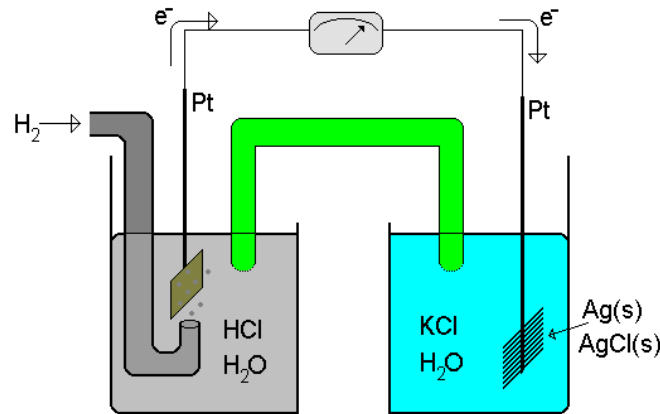


Potencial normal de electrodo

La diferencia de potencial entre un electrodo y una disolución no puede ser medida. Sólo es posible comparar el potencial con un patrón arbitrario.

El potencial normal de electrodo es el potencial de una pila en la que el electrodo de hidrógeno se sitúa a la izquierda¹, a la vez que todos los componentes de la pila tienen actividad unidad (a = 1).



En condiciones normales los gases están presentes a 1 bar de presión mientras que los iones disueltos en agua presentan una actividad unidad en la escala molal.

Se adopta el convenio de que la diferencia de potencial se debe únicamente al electrodo de la derecha. Es decir, por convenio se establece

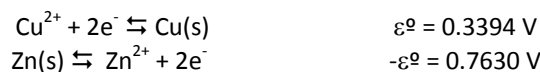
- o $\text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$ $\epsilon^\circ = 0.0000 \text{ V}$
- o $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ $\epsilon^\circ = 0.2224 \text{ V}$

Los potenciales que se tabulan corresponden a la semirreacción de reducción por tanto ϵ° representa al potencial normal de reducción²

La diferencia de potencial normal de la pila se calcula como:

$$\epsilon^\circ_{\text{Pila}} = \epsilon^\circ_{\text{Derecha}} (\text{Reducción}) - \epsilon^\circ_{\text{Izquierda}} (\text{Oxidación});$$

El potencial normal de la pila Daniel



¹ La disposición (derecha o izquierda, no tiene nada que ver con la disposición física de la pila). Por convenio a la izquierda se da la oxidación y a la derecha la reducción.

² A partir de ahora toda referencia al Potencial Normal de Reducción se denotará por Potencial Normal.

Diferencia de potencial de la pila galvánica en condiciones no normales

El trabajo eléctrico que realiza una pila electroquímica para transportar n moles de electrones a través de una diferencia de potencial ε , contribuye a la pérdida de energía interna del sistema.

Por ello se define el trabajo eléctrico como $W_{\text{Eléctrico}} = \Delta G = -n F \varepsilon$, donde F (Faraday) es la carga en coulombios de un mol de electrones y $F = N_A \cdot e = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96485.309 \text{ C/mol}$.

Las especies que se “*reducen espontáneamente*” tienen un $\varepsilon > 0$ para que así $\Delta G < 0$.

La ecuación de Nernst

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q; \quad -n F \varepsilon = -n F \varepsilon^\circ + RT \ln Q; \quad \varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Ejemplo: $\text{Co} \mid \text{Co}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$



El potencial generado por la pila dependerá de las concentraciones iniciales según:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

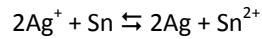
a. Para $[\text{Co}^{2+}] = 0.10 \text{ m}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 1.00 \text{ m}$; $\varepsilon = 0.023 - \frac{8.31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{0.10}{1.00} = 0.053 \text{ V}$

b. Para $[\text{Co}^{2+}] = 1.00 \text{ m}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 0.01 \text{ m}$; $\varepsilon = 0.023 - \frac{8.31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{1.00}{0.01} = -0.036 \text{ V}$

Concepto de intensidad y diferencia de potencial en los diagramas de pilas

$\text{Sn(s)} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag(s)}$





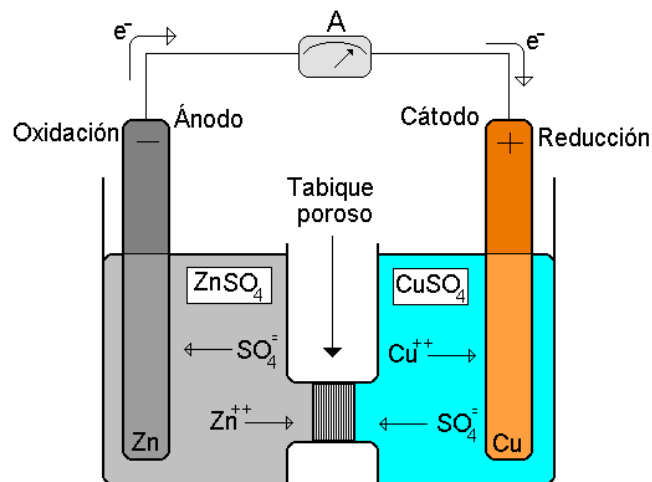
$$\varepsilon^{\circ}_{\text{pila}} = 0.9392 \text{ V}$$

Para $[\text{Sn}^{2+}] = 0.15 \text{ m}$ y $[\text{Ag}^+] = 1.70 \text{ m}$;

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 0.9392 - \frac{8.31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{0.15}{1.70^2} = 0.9772 \text{ V}$$

Medida termodinámica del potencial de pila

Cada vez que en un contexto científico aparece la palabra *termodinámica* se hace referencia a una situación de equilibrio. Cuando medimos el potencial de una pila como se muestra en la figura, ¿podemos decir que el valor medido corresponde a un parámetro termodinámico, es decir, obtenido en condiciones de equilibrio?



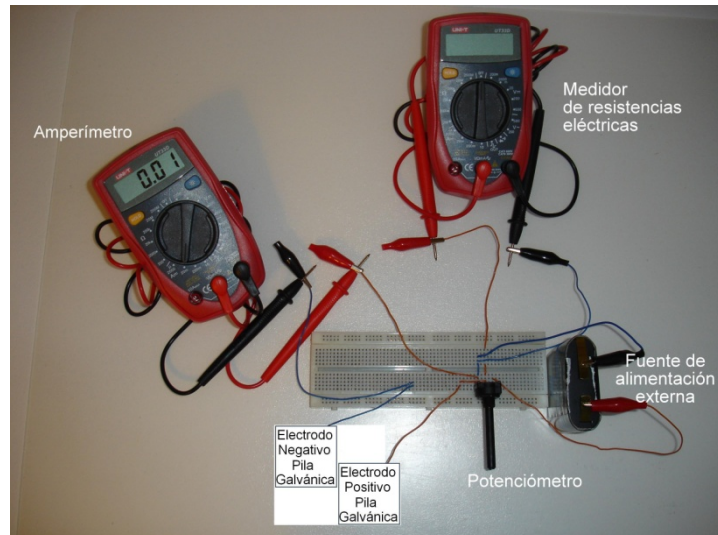
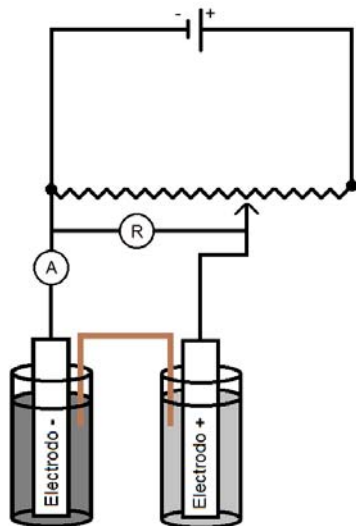
Al darse una corriente electrónica neta que fluye desde el ánodo hasta el cátodo, el sistema no está en equilibrio (este tipo de procesos se analizan en el ámbito de la electroquímica cinética). Pero si queremos estudiar condiciones termodinámicas debemos propiciar la aparición de un equilibrio.

La forma de medir el potencial termodinámico de una pila consiste en conectarla a un sistema capaz de generar una corriente eléctrica en el sentido opuesto al de la propia pila. Monitorizando la señal de intensidad eléctrica podremos afirmar que el sistema está en equilibrio cuando ésta es nula. La forma de llegar a esta situación es mediante un dispositivo parecido al que se muestra en la figura de la izquierda abajo.

El sistema requiere una fuente de potencial externa que podría ser incluso otra pila. Requiere un amperímetro para monitorizar la corriente eléctrica entre el tramo que va desde el ánodo de la pila a medir y el nudo de conexión entre el polo negativo de la fuente de alimentación y la resistencia variable (potenciómetro).

Y aunque no aparezca en la figura, también hace falta conocer con precisión la resistencia aplicada, lo que puede realizarse bien con un polímetro de precisión o con una década de resistencias.

En la siguiente figura sí se indica la necesidad de emplear un medidor de resistencias:



Tanto en el esquema como en la fotografía se muestran equipos con los que se medirá la corriente y la resistencia eléctrica, sin embargo no aparecen medidores de diferencia de potencial o fuerza electromotriz, fem, ¿cómo se obtiene entonces este dato?

Todo parte de la ley de Ohm: $V = I R$, donde V representa la diferencia de potencial o fuerza electromotriz, I es la corriente eléctrica y R la resistencia eléctrica.

Nuestra incógnita es V_x , la fuerza electromotriz de nuestra pila. Una vez montado el dispositivo de la figura se gira el potenciómetro hasta hacer que la intensidad de corriente sea nula. Entonces se desconecta la pila y la fuente de alimentación, se apaga el amperímetro y se conecta el polímetro que medirá la resistencia. El valor obtenido será R_x .

A continuación volvemos a repetir la operación pero esta vez con una pila de potencial conocido (V_C). Giramos el potenciómetro hasta intensidad nula, apagamos los dispositivos, y medimos la resistencia (R_C).

En las dos medidas realizadas hemos logrado que la intensidad de corriente que pasa a través del circuito que contiene la pila de potencial V_x o V_C sea nula. Debido a esto, por el circuito externo constituido por la fuente de alimentación y el potenciómetro fluye la misma corriente eléctrica en ambos casos, es decir $I_x = I_C$. En estas condiciones, aplicando la ley de Ohm se llega a:

$$\frac{V_x}{V_C} = \frac{R_x}{R_C}$$

Despejamos V_x y ya tenemos el valor buscado.

Se ha descrito la teoría y la forma de aplicarla experimentalmente pero otra cosa son los medios con los que se cuenta para llevar esta forma de operar al laboratorio. Las condiciones ideales son: usar un amperímetro de gran precisión (galvanómetro) y una década de resistencias en vez de un potenciómetro.