

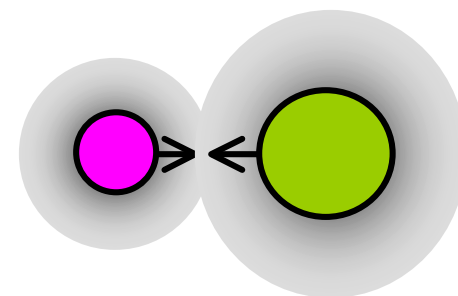
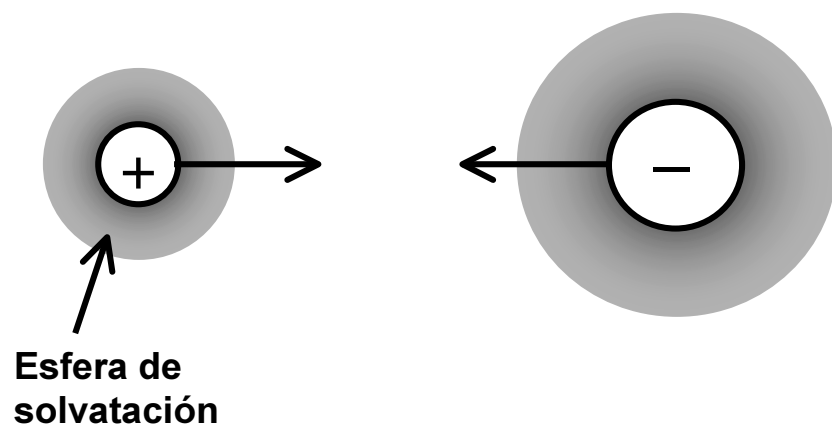
Potenciales químicos y electroquímicos

Potencial químico (μ): se refiere al cambio de libre de un sistema, cuando se adiciona 1 mol de especies **neutras** (sin carga eléctrica neta).

Si las partículas **no interaccionan entre sí:** $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ **(ideal)**

Si las partículas **interaccionan entre sí:** $\mu_i = \mu_{ideal} + RT \ln \gamma_i$ **(real)**

Si en la solución hay solutos iónicos, las fuerzas electrostáticas inducen interacciones de largo alcance entre los iones:



Para moléculas neutras las interacciones son de corto alcance (casi distancia de contacto)

Potenciales químicos y electroquímicos

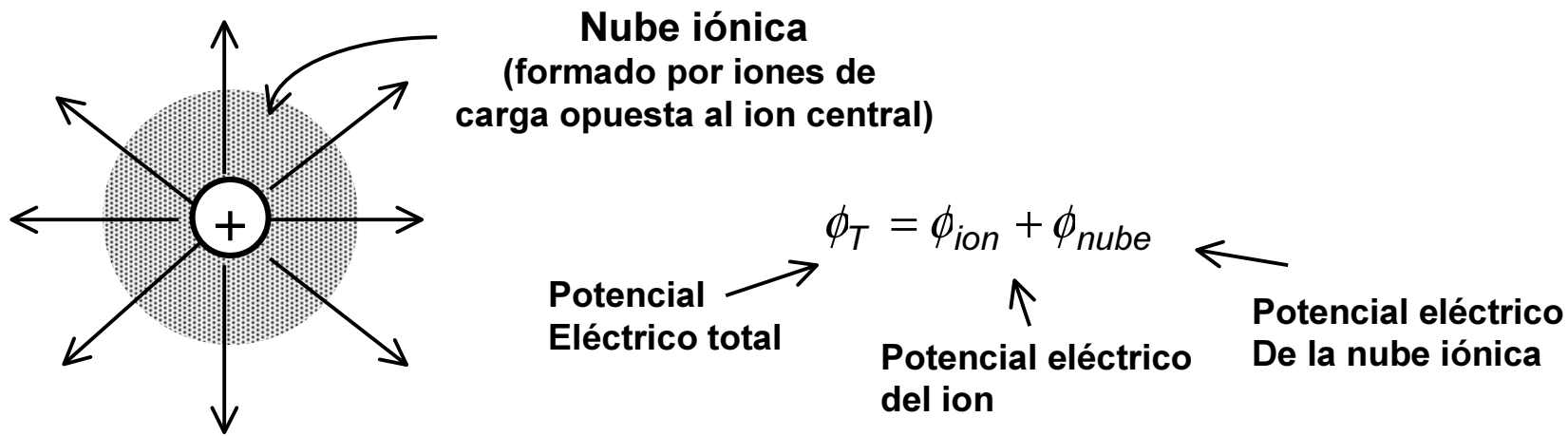
En soluciones iónicas hay que tener en cuenta la **contribución extra** al potencial químico, debido al potencial eléctrico ϕ generado por un ion de carga z_i :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

Potencial electroquímico
Potencial químico
Potencial eléctrico

La teoría de Debye-Hückel

Desarrolla una expresión para $\gamma_{\pm}$ considerando la interacción electrostática entre los iones:



La teoría de Debye-Hückel

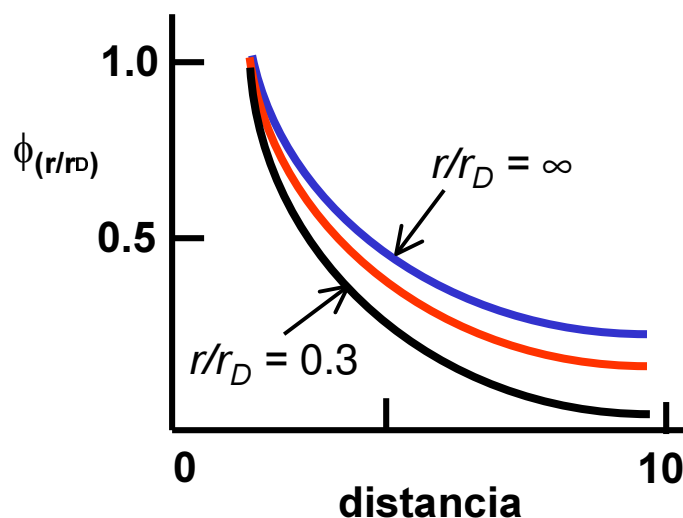
El potencial electroquímico queda definido como:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i + z_i F \phi$$

La teoría de D-H supone que el término de desviación de la idealidad $RT \ln \gamma_i$ es inducido por la presencia de la **atmósfera iónica** que rodea al ion central.

El potencial eléctrico de un **ion aislado** a una distancia r es: $\phi_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} = \frac{Z_i}{r}$

En presencia de la nube iónica, el potencial eléctrico del ion central es “**apantallado**” por la potencial eléctrico opuesto de la nube iónica:



$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

donde r_D representa el espesor de la nube iónica y se la denomina distancia de Debye.

La teoría de Debye-Hückel

Para calcular r_D se requiere conocer la densidad de carga de la nube iónica ρ_i .
Para una nube iónica de simetría esférica la variación de ρ con r vale:

$$\rho_i = -\frac{\varepsilon}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) \quad \text{Ec. de Poisson}$$

Teniendo en cuenta que:
$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

y sustituyéndola en la ec de Poisson se obtiene:

$$r_D^2 = -\frac{\varepsilon \phi_i}{\rho_i}$$

Hay que encontrar una relación entre ϕ_i y ρ_i . La energía de un ion de carga $z_j e$ a una distancia donde experimenta un potencial ϕ_i originado por el ion central vale:

$$E = z_j e \phi_i$$

A una distancia $r \rightarrow \infty$ la energía del ion de carga $z_j e$ vale cero ($\phi_i \rightarrow 0$). Entonces la relación en concentraciones molares (C) entre iones localizados a una distancia r (C_j) y a una distancia $r \rightarrow \infty$ (C_j^0) donde $E = 0$, se puede obtener mediante la relación de Boltzmann.

La teoría de Debye-Hückel

$$\frac{C_j}{C_j^o} = \exp(-E / kT) \quad \Rightarrow \quad C_j = C_j^o \exp(-z_j e \phi_i / kT)$$

Por otro lado la densidad de carga ρ_i a la distancia r está dada por:

$$\rho_i = C_+ z_+ e N_A + C_- z_- e N_A = C_+ z_+ F + C_- z_- F$$

donde $F = e N_A = \text{Cte de Faraday} = 96485 \text{ Coulombios/mol}$. Considerando la distribución de concentraciones con el potencial eléctrico, llegamos a que:

$$\rho_i = C_+^o z_+ F e^{-z_+ e \phi_i / kT} + C_-^o z_- F e^{-z_- e \phi_i / kT}$$

Teniendo en cuenta que $e = F/N_A$ y que $N_A k = R$, y además que la energía electrostática es menor que la energía térmica $\Rightarrow z_j e \phi_i \ll kT$, el término exponencial puede linealizarse como: $e^x = 1 - x + \dots$. Luego:

$$\rho_i = (C_+^o z_+ + C_-^o z_-) F - (C_+^o z_+^2 + C_-^o z_-^2) \left(\frac{F^2 \phi_i}{RT} \right) + \dots$$

La teoría de Debye-Hückel

El primer término de la expansión vale cero ya que en el seno de la solución existe la condición de neutralidad eléctrica (igual concentración de aniones y cationes):

$$(C_+^0 z_+ + C_-^0 z_-)F = 0$$

El otro término se expresa en función de la **fuerza iónica**: $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{m_i}{m^0} \right)$

Donde m = molalidad [=] moles/kg, que en soluciones diluidas se relaciona con la concentración molar C mediante la densidad: $m \approx C/\delta$.

$$C_+^0 z_+^2 + C_-^0 z_-^2 \approx (m_+^0 z_+^2 + m_-^0 z_-^2) \delta = 2I m^0 \delta$$

Entonces: $\rho_i = -\frac{2\delta F^2 I m^0 \phi_i}{RT}$

Teniendo en cuenta que: $r_D^2 = -\frac{\epsilon \phi_i}{\rho_i}$

Se obtiene:

$$r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\delta F^2 I m^0} \right)^{1/2}$$



Ecuación que define el tamaño de la nube iónica en función de la fuerza iónica y T .

La teoría de Debye-Hückel

El término $RT \ln \gamma_i$ tiene unidades de energía. Por lo tanto se lo puede relacionar con el trabajo neto para cargar un ion cuando está rodeado de su atmósfera iónica:

$$\phi_{nube} = \phi_T - \phi_{ion} = Z_i \left(\frac{e^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r} \right)$$

Si $r \rightarrow 0$, se obtiene que: $\phi_{nube} = -\frac{Z_i}{r_D} = -\frac{q}{4\pi\epsilon r_D} \leftarrow$ Carga del ion central

Esta ecuación demuestra que el potencial de la nube iónica es equivalente al potencial eléctrico producido por un ión de carga $-q$ (**opuesto al ion central**) y a una distancia r_D .

El trabajo realizado para incrementar la carga en un dq en una región donde el potencial eléctrico es ϕ_{nube} vale:

$$dw_e = \phi_{nube} dq$$

La teoría de Debye-Hückel

Luego el trabajo neto realizado para cargar el ion es:

$$w_e = N_A \int_0^{z_i e} \phi_{nube} dq = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon r_D} \int_0^{z_i e} q dq = -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D}$$

Entonces para un electrolito $M_p X_q \rightarrow pM^+ + qX^-$ se relaciona el término $RT \ln \gamma_{\pm}$ con el trabajo w_e de formación de un ión en presencia de su atmósfera iónica:

$$sRT \ln \gamma_{\pm} = w_e \quad \text{donde} \quad s = p + q$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{w_e}{sRT} = \frac{pw_{e,+} + qw_{e,-}}{sRT} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)F^2}{8\pi\epsilon N_A sRT r_D}$$

Pero como: $pz_+^2 + qz_-^2 = s|z_+ z_-|$ la ecuación anterior queda: $\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| F^2}{8\pi\epsilon N_A RT r_D}$

Demostración: considere la condición de neutralidad $pz_+ + qz_- = 0$. Multiplicando primero por z_+ y luego por z_- y sumando:

$$(pz_+^2 + qz_+ z_- = 0) + (pz_+ z_- + qz_-^2 = 0) \Rightarrow pz_+^2 + (p + q) z_+ z_- + qz_-^2 = 0$$

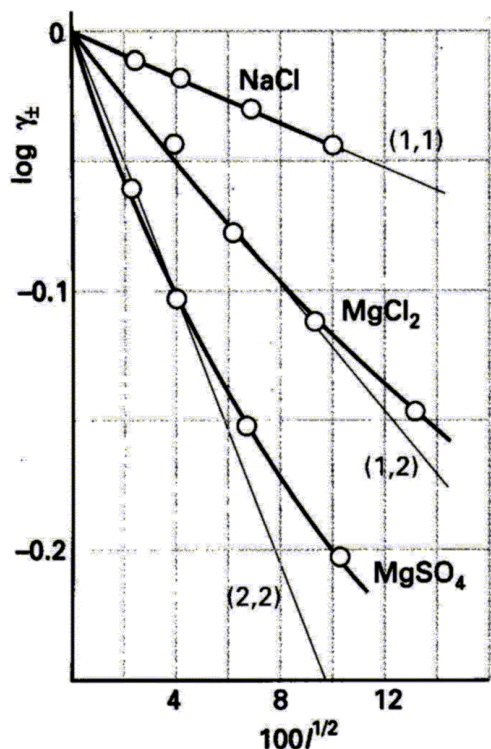
pero $s = (p + q)$ y $z_+ z_- = -|z_+ z_-|$ se obtiene que $pz_+^2 + qz_-^2 = s|z_+ z_-|$

Ley límite de Debye-Hückel

Recordando que: $r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\delta F^2 I m^o} \right)^{1/2}$ se obtiene finalmente la **Ley límite de D-H**:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I}$$

donde: $A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10} \left(\frac{\delta m^o}{2\epsilon^3 R^3 T^3} \right)^{1/2}$

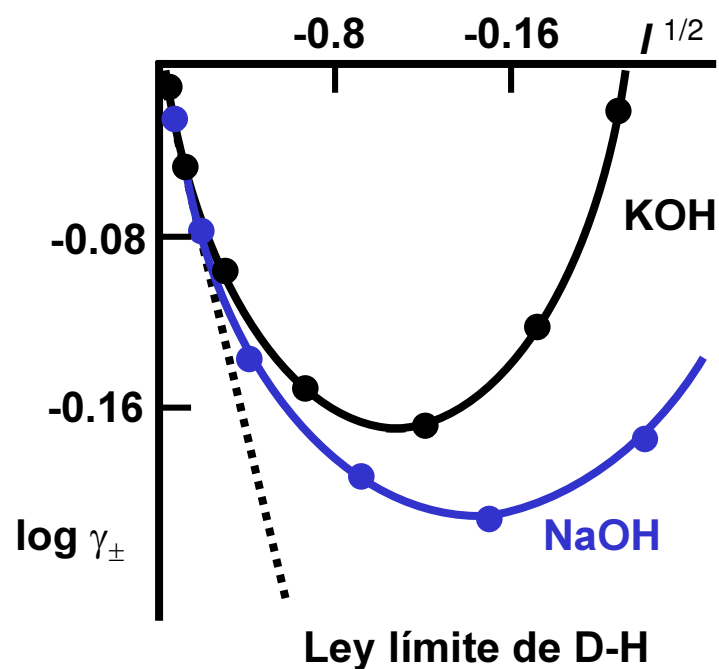


Para H₂O a 25 °C; **A = 0.51** (si la fuerza iónica se calcula con molalidad).

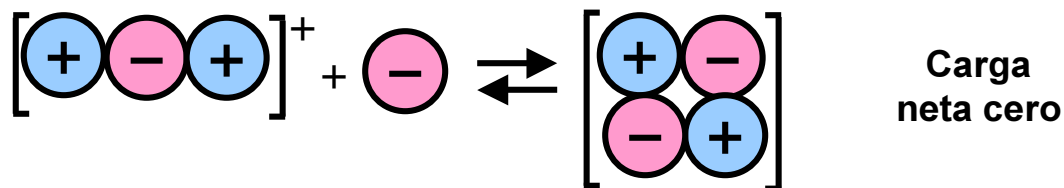
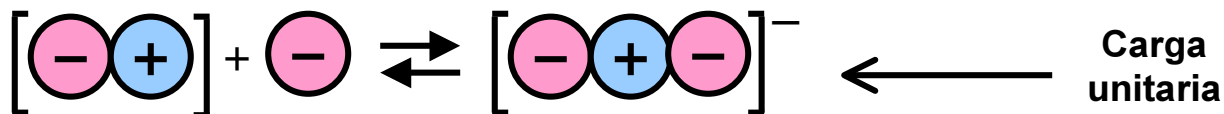
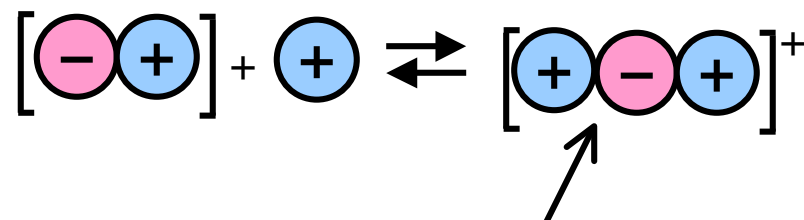
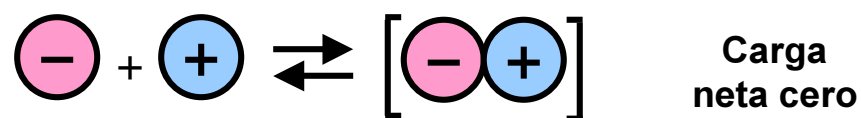
La ley límite de D-H se cumple en soluciones diluidas, sobre todo para electrolitos 1:1.

A concentraciones moderadas o para electrolitos de mayor valencia se producen desviaciones mayores.

Desviaciones de ley de Debye-Hückel



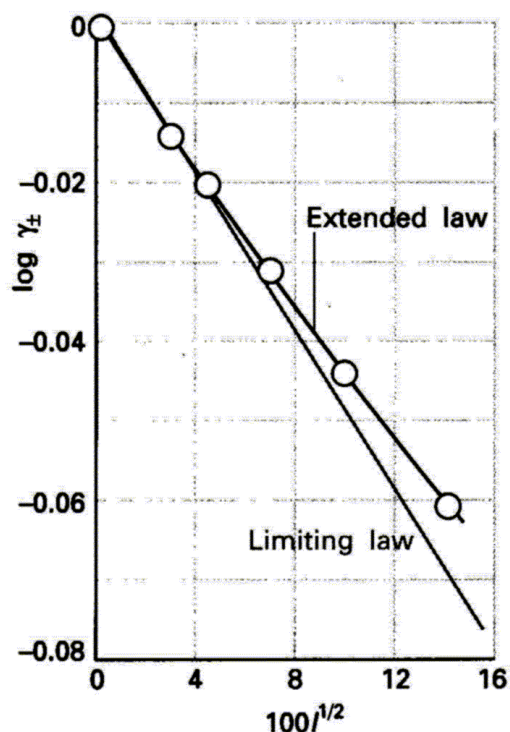
Las desviaciones surgen debido a la asociación de los iones, produciendo cambios en la naturaleza y concentración de las especies iónicas:



Ley extendida de Debye-Hückel

A altas fuerzas iónicas de la solución la ley límite de D-H se extiende en la siguiente ecuación:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}$$

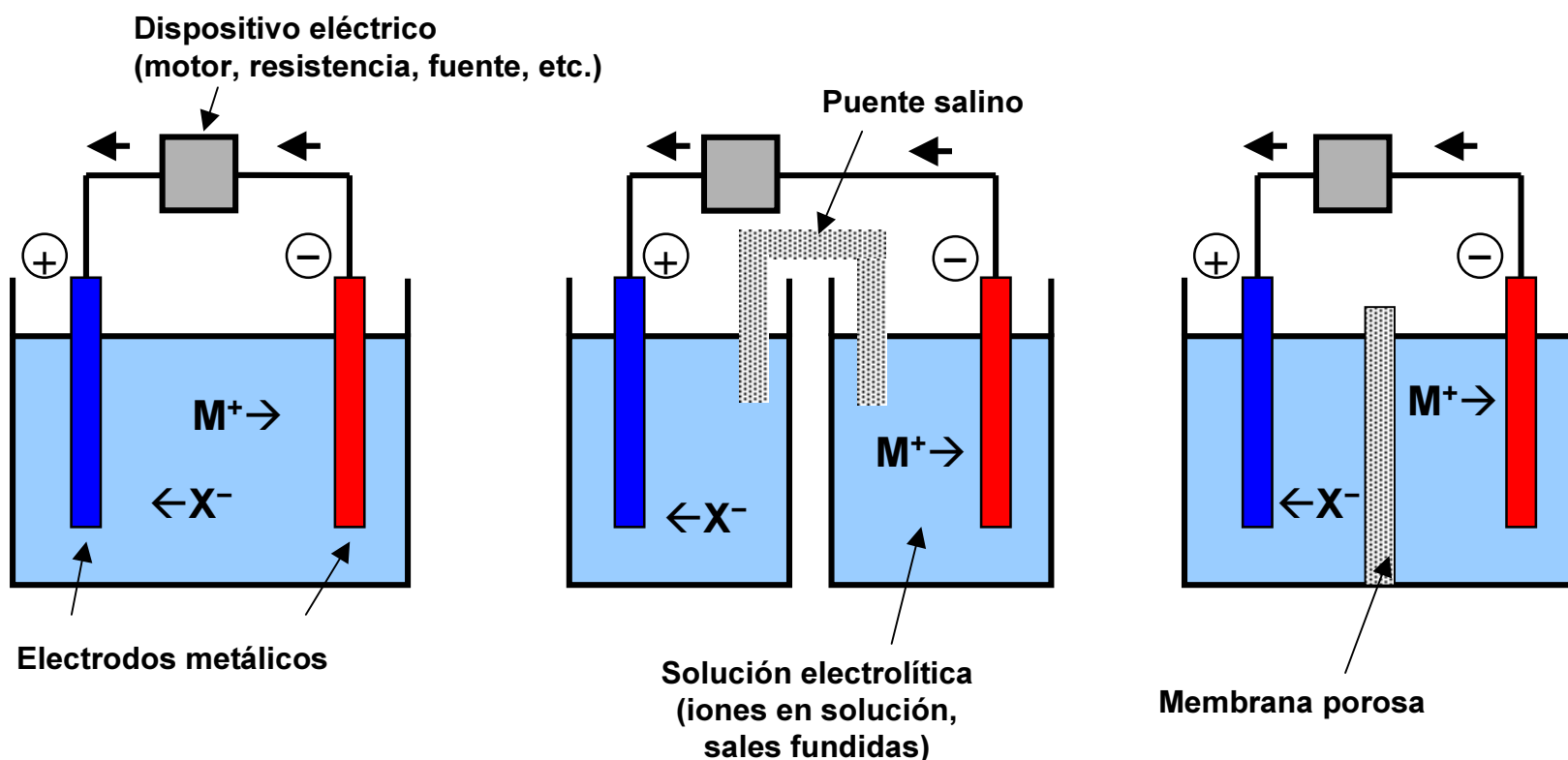


La constante B es una medida de la proximidad entre los iones y se la puede considerar como un parámetro empírico ajustable. Para H_2O a 25°C ; $B \approx 1$. Luego

$$\log \gamma_{\pm} \approx -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Celdas electroquímicas

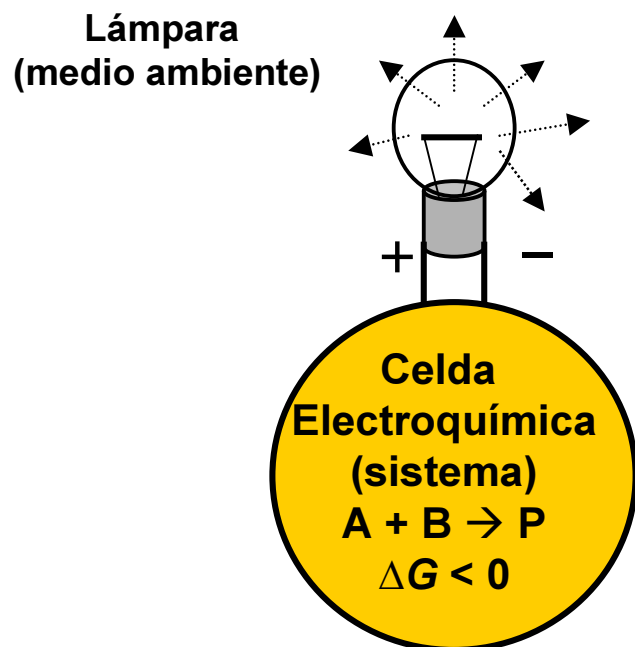
La celda electroquímica consiste de **dos electrodos** (conductor metálico) en contacto con una solución de **electrolito**. Los electrodos pueden compartir la misma solución electrolítica o estar en compartimentos separados por una **interfase permeable** o un **punto salino**.



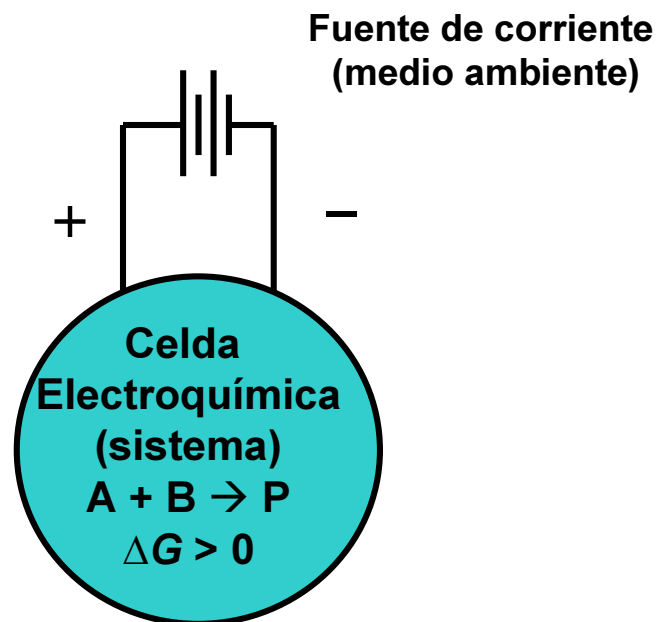
Tanto el punto salino como la membrana porosa permiten el transporte de carga eléctrica (iones) sin que se produzca el mezclado de las soluciones electrolíticas de cada compartimento.

Celdas electroquímicas

Cuando ocurre una reacción química **espontánea** en la celda electroquímica y como resultado se produce una **corriente eléctrica** el dispositivo se llama **celda galvánica o pila**. En cambio, si para que se produzca una reacción en la solución electrolítica hay que forzar la circulación de una **corriente eléctrica externa** (proceso no-espontáneo) el dispositivo se denomina **celda electrolítica**, y a la reacción que ocurre **electrólisis**.



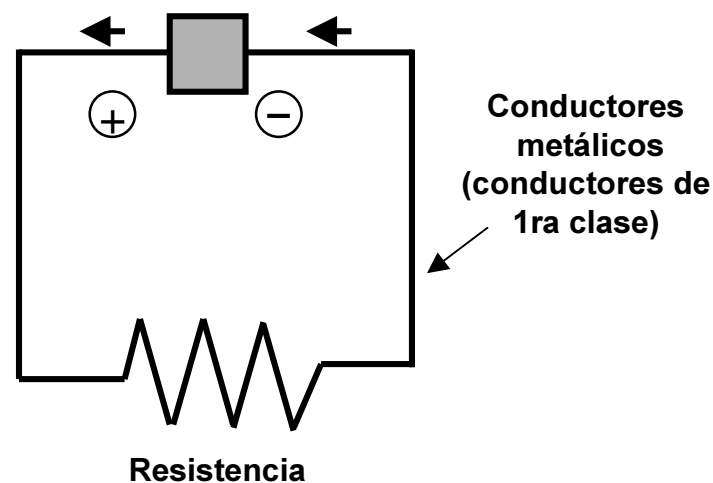
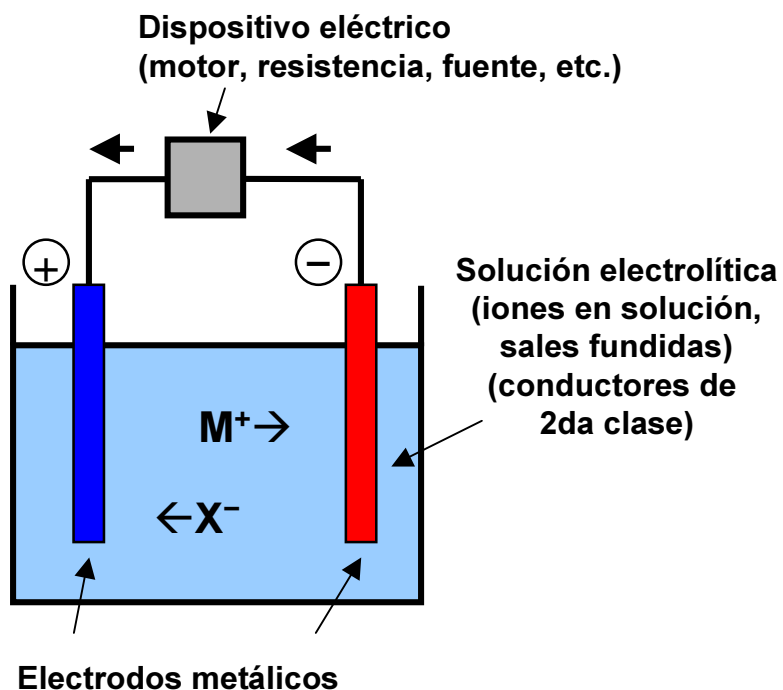
El sistema realiza trabajo eléctrico
(pila o celda galvánica)



El sistema recibe trabajo eléctrico
(celda electrolítica)

Celdas electroquímicas

En una celda electroquímica la conducción o transporte de corriente eléctrica dentro de la solución electrolítica la realizan las especies **iónicas disueltas**.

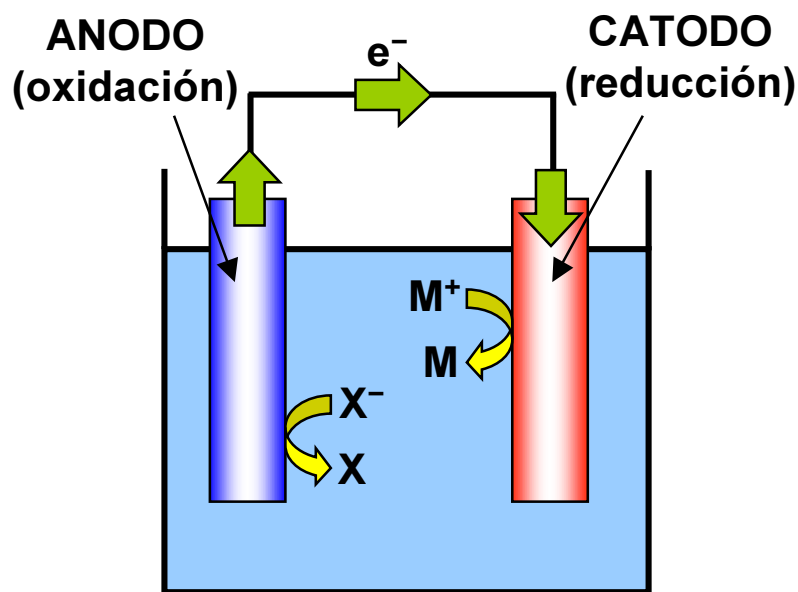
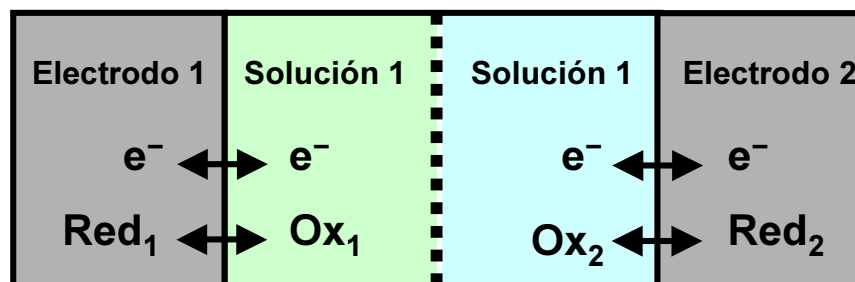


Dispositivos eléctricos equivalentes

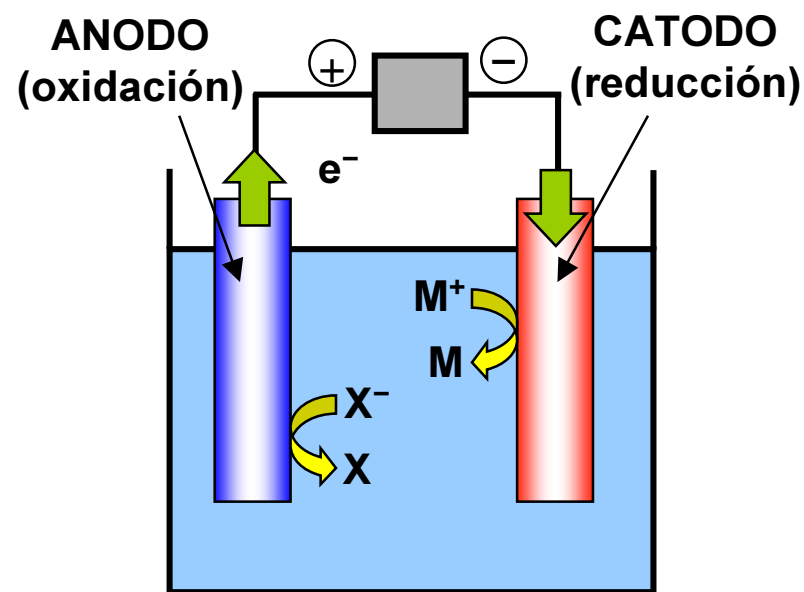
En un conductor metálico el transporte de corriente eléctrica es debido al movimiento de los electrones dentro de la red del sólido cuando se le aplica una diferencia de potencial eléctrico entre sus extremos.

Hemireacciones

Para cerrar el circuito eléctrico en la celda electroquímica, se requiere que las especies iónicas se **oxiden y/o reduzcan** en la superficie de los electrodos.



Celda galvánica



Celda electrolítica

En el electrodo donde ocurre la **oxidación** se denomina **ánodo**:



Los electrones producidos circulan por el circuito externo hasta el otro electrodo (**cátodo**) en donde ocurre la reacción de **reducción**:

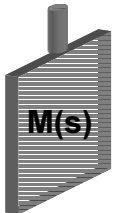
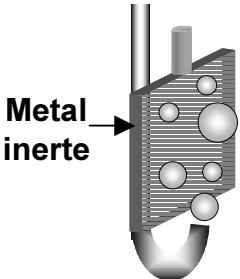
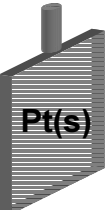


El cambio químico neto es: $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ (reacción **redox**)

En la **celda galvánica (reacción espontánea)** el cátodo tiene mayor potencial que el ánodo, de forma tal que al producirse la reducción de Ox_2 el electrodo queda relativamente cargado más positivo. En el ánodo, la inyección de electrones por la oxidación de Red_1 induce a la disminución del potencial del electrodo.

En cambio, para la **celda electrolítica (reacción no-espontánea)** para producir la oxidación de Red_1 los electrones deben ser “extraídos” por la diferencia de potencial de la fuente externa para que sean inyectados en el cátodo. En este caso el potencial del ánodo es mayor que el del cátodo.

Tipos de electrodos

Tipos de electrodo	Designación	Cupla Redox	½ reacción
 Metal/ion metálico	$M(s) M^+(ac)$	$M^+ M$	$M^+ + e^- \rightarrow M$
 Gaseoso	$Pt(s) X_2(g) X^+(ac)$ $Pt(s) X_2(g) X^-(ac)$	$X^+ X_2$ $X_2 X^-$	$X^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} X_2$ $\frac{1}{2} X_2 + e^- \rightarrow X^-$
 Metal/sal insoluble	$M(s) MX(s) X^-(ac)$	$MX M, X^-$	$MX + e^- \rightarrow M + X^-$
 Metal inerte	$Pt(s) M^+(ac), M^{2+}(ac)$	$M^{2+} M^+$	$M^{2+} + e^- \rightarrow M^+$

El potencial de celda

Una celda electroquímica donde la reacción no alcanzó el equilibrio químico es capaz de realizar **trabajo eléctrico**. Si el proceso es espontáneo:

$$w_{e, \max} = \Delta G$$

Para que se cumpla la condición de trabajo máximo el proceso debe ser **reversible**.

Si se aplica un potencial externo de magnitud opuesta al producido en la celda, de forma tal que en esas condiciones no circule corriente por el circuito externo. Este potencial se denomina **potencial de celda cero, E** .

A p y T constantes el cambio de energía libre del sistema es:

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J \nu_J \mu_J d\xi$$

ξ = extensión de la reacción

El cambio de energía libre a una dada composición es:

$$\Delta G_R = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J \Rightarrow dG = \Delta G_R d\xi$$

El potencial de celda

El trabajo máximo de no-expansión obtenido a p y T constantes cuando se produce un cambio de composición, $d\xi$:

$$dw_e = \Delta G_R d\xi$$

Por otro lado la carga transportada entre los electrodos es:

$$dq = -\nu e N_A d\xi = -\nu F d\xi$$

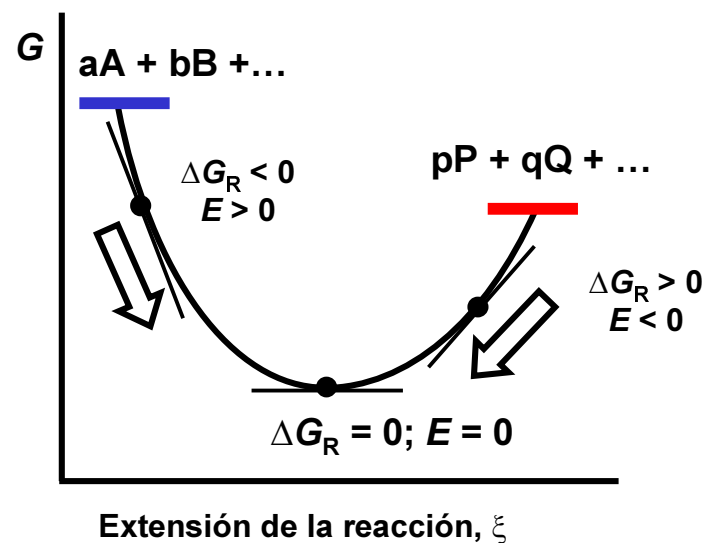
Luego el trabajo eléctrico realizado en transportar dicho dq es:

$$dw_e = dq E = -\nu F E d\xi$$

Igualando con la ec anterior:

$$\Delta G_R = -\nu F E$$

Esta ecuación relaciona el potencial de la celda con el cambio de energía libre de la reacción



La ecuación de Nernst

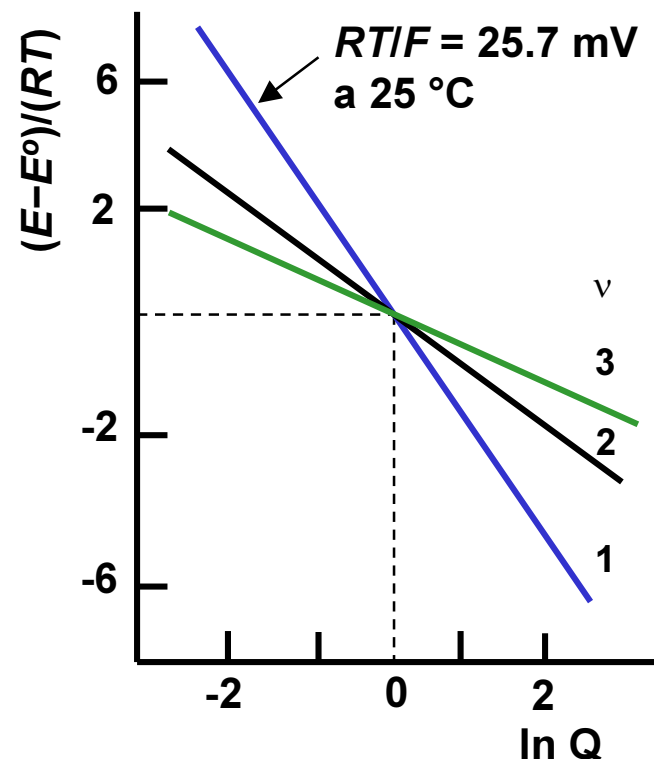
Relaciona el potencial de celda E con las actividades de los participantes en la reacción de celda:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^o + RT \ln Q$$

Teniendo en cuenta que: $\Delta G_R = -\nu FE$

$$E = -\frac{\Delta G_R^o}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q = E^o - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

E^o es el potencial estándar y representa el potencial de la celda cuando todos los componentes de la misma se encuentran en su estado estándar y sus actividades son unitarias $\Rightarrow Q = 1$.



Aplicación de la ec de Nernst

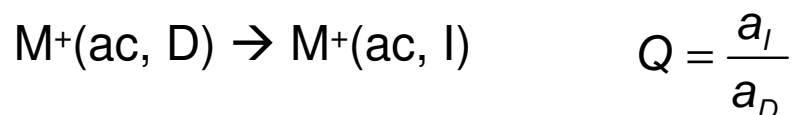
Suponga una **celda de concentración** donde las cuplas redox son idénticas para la concentración de las especies en cada compartimento es diferente (diferente potencial electroquímico).

Por **convención** la nomenclatura utilizada para describir las celdas electroquímicas, se elije escribir a la **derecha** la cupla en donde se produce la reacción **catódica (reducción)**, de la siguiente forma:



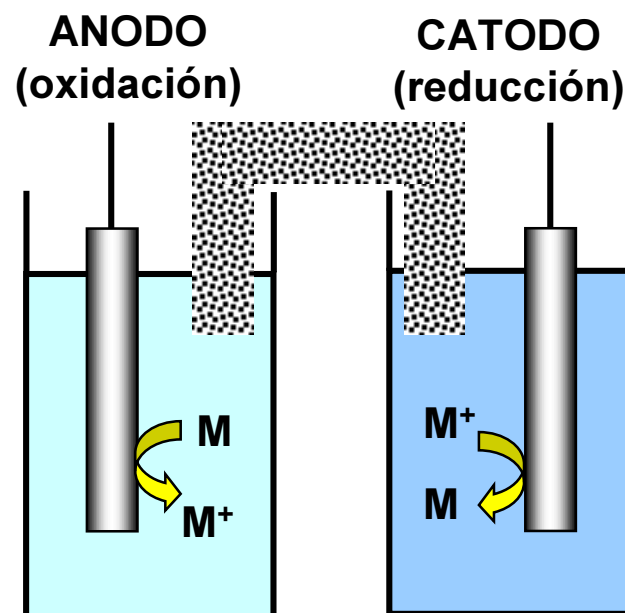
donde I y D denotan izquierda y derecha e indica además que la concentración de M^+ es diferente en cada compartimento.

La reacción neta de la celda es:



En este caso $E^o = 0$ ya cuando ambos compartimentos son idénticos $\Delta G_R^o = 0$, luego:

$$E = -\frac{RT}{\nu F} \ln Q = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_I}{a_D} \approx -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{m_I}{m_D}$$

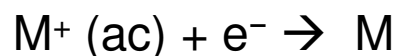


Aplicación de la ec de Nernst

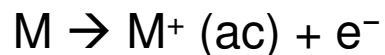
$$E \approx -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{m_I}{m_D}$$

Esta ecuación indica que si la celda de la derecha es la solución más concentrada $E > 0$ y por tanto $\Delta G_R < 0$ (reacción espontánea).

Luego el potencial en el cátodo es mayor y esto conduce a la reducción de M^+ :



Los electrones para la reducción son aportados por la oxidación de M en el ánodo:



La reacción ocurre hasta que la concentración de M^+ en ambos compartimentos es idéntica ($\mu_I = \mu_D$)

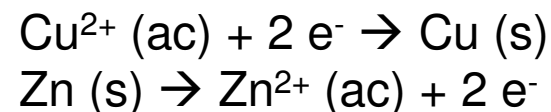
Celdas en equilibrio

Si los componentes de la celda están en **equilibrio** se tiene que: $\Delta G_R = 0$ ($E = 0$) y por tanto $Q = K$, luego la ec de Nernst se transforma en:

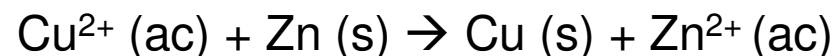
$$\ln K = \frac{v F E^\circ}{RT}$$

Esta ec relaciona la **constante de equilibrio** K con el potencial estándar de la celda.

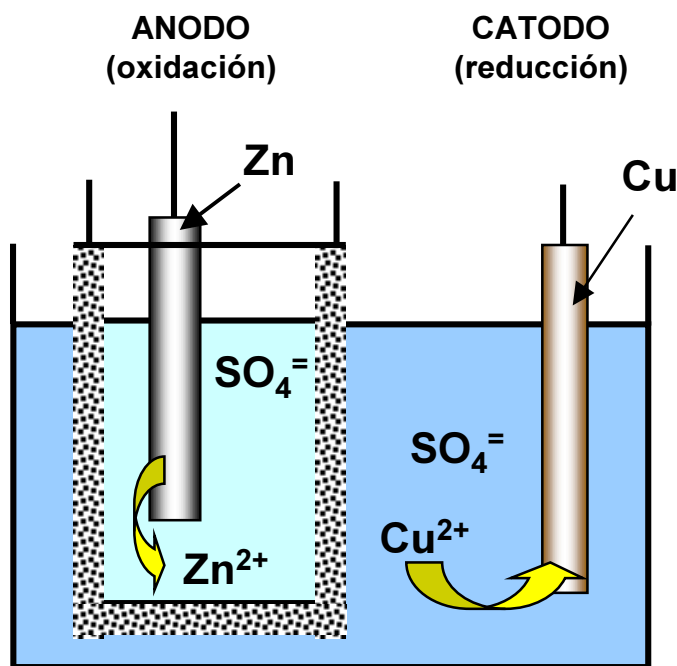
Ejemplo: la pila de Daniels



Reacción neta:



Si $E^\circ = +1.1\text{ V}$ (recordar que $1\text{ J} = 1\text{ C.V}$)
y $v = 2$, luego $K = 1.5 \times 10^{37}$!!!!!!!
(el desplazamiento de Zn por Cu^{2+} es prácticamente completo).



Potenciales estándares de electrodo, E°

El potencial observado en una celda galvánica es la combinación de los potenciales individuales de cada electrodo.

Para obtener los potenciales **individuales** de cada electrodo se **define un electrodo de referencia** cuyo potencial estándar $E^\circ = 0$. El electrodo elegido es el de **hidrógeno**:



Luego el E° de otra cupla cualquiera es asignado construyendo una celda electroquímica donde el electrodo de H_2 actúa como **ánodo**, y por los valores de potencial de celda E corresponden al **potencial estándar de reducción** de la cupla estudiada, ej:



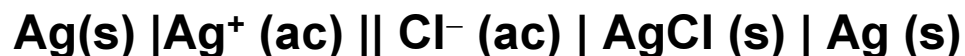
Cupla	E° (V)
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	+1.61
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	+0.22
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71

Hay que notar que E° es independiente de v , ya que:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_R^\circ}{vF}$$

Potenciales estándares de celda, E°

Teniendo en cuenta ahora la escala de potenciales estándares respecto al electrodo de referencia de H_2 , se puede calcular el potencial estándar de cualquier celda, ya que por ejemplo la celda:



Es equivalente a las dos siguientes celdas conectadas en serie:



$$E^\circ = 0$$

El potencial de la celda se calcula de la siguiente manera:

$$E^\circ(\text{celda}) = E^\circ(\text{AgCl/Ag, Cl}^-) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -0.58 \text{ V}$$

En forma general:

$$E^\circ(\text{celda}) = E^\circ(\text{reducción del } \mathbf{cátodo}, \text{ elect. derecho}) - E^\circ(\text{reducción del } \mathbf{ánodo}, \text{ elect. izquierdo})$$

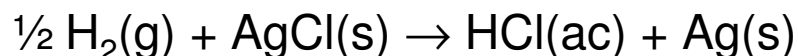
Ó si prefiere:

$$E^\circ(\text{celda}) = E^\circ(\mathbf{reducción} \text{ del cátodo, elect. derecho}) + E^\circ(\mathbf{oxidación} \text{ del ánodo, elect. izquierdo})$$

Medición del potencial estándar de celda, E°

Tomemos como ejemplo la siguiente celda:

Pt | $H_2(g)$ | HCl (ac) || AgCl (s) | Ag (s) cuya reacción neta es:



Cuya ecuación de celda es: $E = E^\circ (AgCl/Ag, Cl^-) - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} a_{Cl^-})$

Expresando las actividades en función de las **molalidades, m** y el **coeficiente iónico medio, $\gamma_\pm$** :

$$E = E^\circ (AgCl/Ag, Cl^-) - \frac{RT}{F} \ln m^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_\pm^2 \Rightarrow$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^\circ (AgCl/Ag, Cl^-) - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm$$

Teniendo en cuenta la ley límite de Debye-Hückel para electrolitos 1:1, y reemplazando:

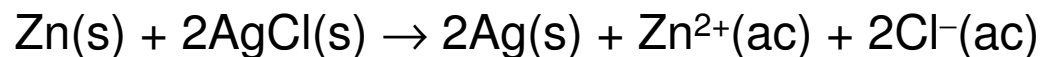
$$\ln \gamma_\pm = -A' \sqrt{I} = -A' \sqrt{m}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^\circ (AgCl/Ag, Cl^-) + \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m}$$

Por extrapolación de $m^{1/2}$ a la ordenada al origen se obtiene el E°

Medición del potencial de celda, E

Considere la reacción:



Como los sólidos tienen actividad unitaria $\Rightarrow Q = a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2)$$

donde $a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2 = \gamma_{\pm}^3 m_{\text{Zn}^{2+}} m_{\text{Cl}^{-}}^2 = 4\gamma_{\pm}^3 m^3$ ya que $m = m_{\text{Zn}^{2+}} = 2m_{\text{Cl}^{-}}$

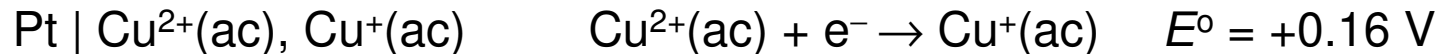
$$E + \frac{3RT}{2F} \ln m + \frac{RT}{2F} \ln 4 = E^{\circ} + C\sqrt{m}$$

Donde C es una constante que engloba los términos constantes de ley límite de Debye-Hückel. Por extrapolación de $m^{1/2}$ a la ordenada al origen se obtiene el E°

Medición de la constante de equilibrio

Por ejemplo: $2\text{Cu}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s})$ (dismutación de Cu^+)

Las respectivas hemireacciones de reducción son:



Luego el potencial estandar de celda:

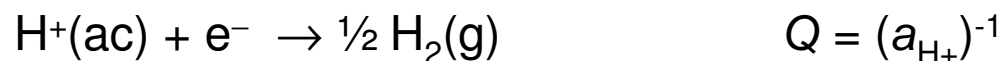
$$E^\circ = E^\circ(\text{red}) + E^\circ(\text{oxid}) = +0.52 - 0.16 = +0.36 \text{ V}$$

Como $v = 1$ y $RT/F = 0.0257 \text{ V}$ (a 25°C), tenemos:

$$\ln K = \frac{vFE^\circ}{RT} = \frac{0.36 \text{ V}}{0.0257 \text{ V}} = 14 \Rightarrow K = 1.2 \times 10^6$$

Claramente se explica por que $\text{Cu}^+(\text{ac})$ **no es estable en solución acuosa**

Considere la hemireacción:



$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = 0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = -\frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = -59.2 \text{ mV} \times \text{pH}$$

Por cada unidad de pH el potencial cambia en 59.2 mV

Medición de coeficiente de actividad

Si se conoce E° la medición de E permite obtener de $\gamma_{\pm}$ a la composición m de la celda:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{(E^\circ - E)F}{2RT} - \ln m$$

Funciones termodinámicas obtenidas a partir de E°

La **energía libre de formación de un ión** puede determinarse a partir de medidas de E° :

Por ejemplo: $\text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{ac}) \parallel \text{Ag}^+(\text{ac}) \mid \text{Ag}(\text{s}) \quad E^\circ = +0.8 \text{ V},$

cuya reacción: $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{Ag}(\text{s}) \quad \Delta G_R^\circ$

Pero $\Delta G_R^\circ = -\Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{ac})$

$$\Delta G_R^\circ = -\nu F E^\circ \Rightarrow \Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{ac}) = -(-F E^\circ) = +77.1 \text{ kJ/mol}$$

Recordando que $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ la ecuación: $E^\circ = -\frac{\Delta G_R^\circ}{\nu F}$ se transforma en:

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{\Delta S_R^\circ}{\nu F}$$

Esta ec permite el cálculo de ΔS_R° a partir de medidas de E° en función de T . Combinando con $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ$:

$$\Delta H_R^\circ = -\nu F \left(E^\circ - T \frac{dE^\circ}{dT} \right)$$