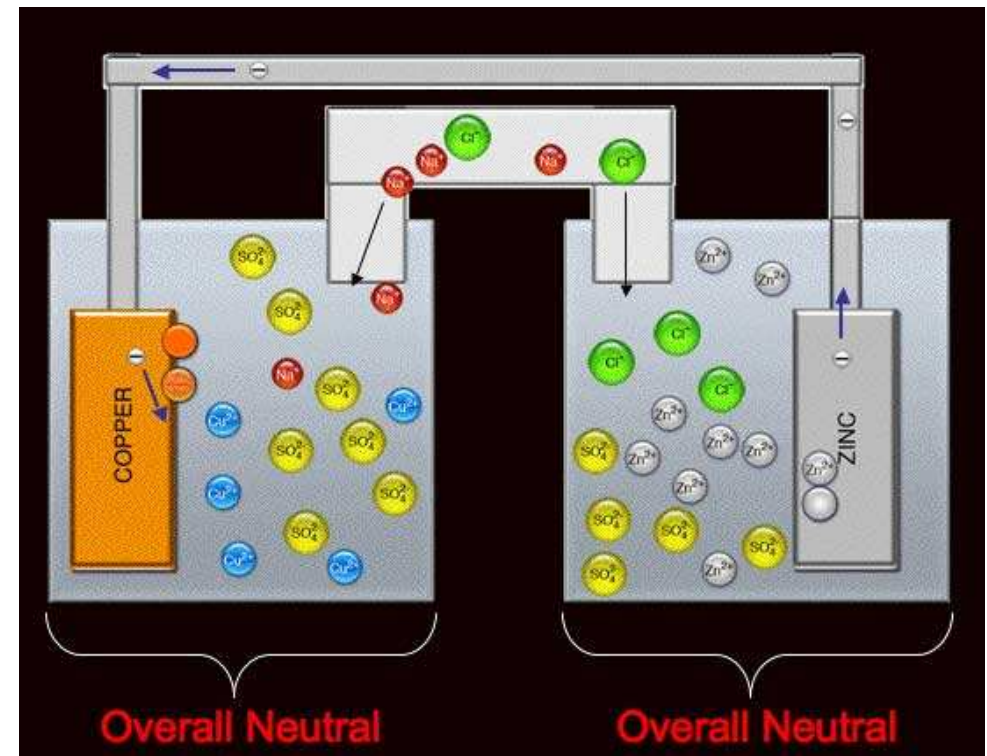


5. OREKA ELEKTROKIMIKOA

Disoluzio ionikoak, batezbesteko aktibitate ionikoa. Debye-Hückel-en muga-legea. Sistema elektrokimikoak. Potentzial elektrokimikoa. Pila elektrokimikoak. Erredukziozko potentzial normala. Pila elektrokimiko motak. Magnitude termodinamikoen determinazioa. Erregai-pilak.

- **Erredox Erreakzioak.**
- **Termodinamika Elektrokimikoa**
- **Zelula Elektrokimikoak**
- **Zelula Galbaniarrak. Daniell Pila**
- **Zelula Elektrolitikoak**
- **Pila Galbaniarren Termodinamika.**
 - **Nernst Ekuazioa**
 - Pila Galbaniarren Sailkapena
- **Elektrodoak**
 - Elektrodo Itzulgarriak
 - Erreferentzia-Elektrodoak
 - Elektrodoaren Potentzial Estandarra
- **I.E.E. Neurketaren Aplikazioak**
- **Bateriak eta Erregai Pilak**



Orain arte disoluzio ez-ionikoen oreka aztertu dugu.

Elektrolitoetan jarrera ideala ezin da erabili (elkarrekintzak elektrostatiakoak – Coulomb) eta aktibitatea erabili behar (disoluzio elektrolitikoak – Debye-Hückel)

Kargak Elektrikoak (Q) \longrightarrow Eremu Elektrikoa $\mathbf{E} \equiv \mathbf{F}/Q_p$

Indar Elektrostatiakoa Coulomb

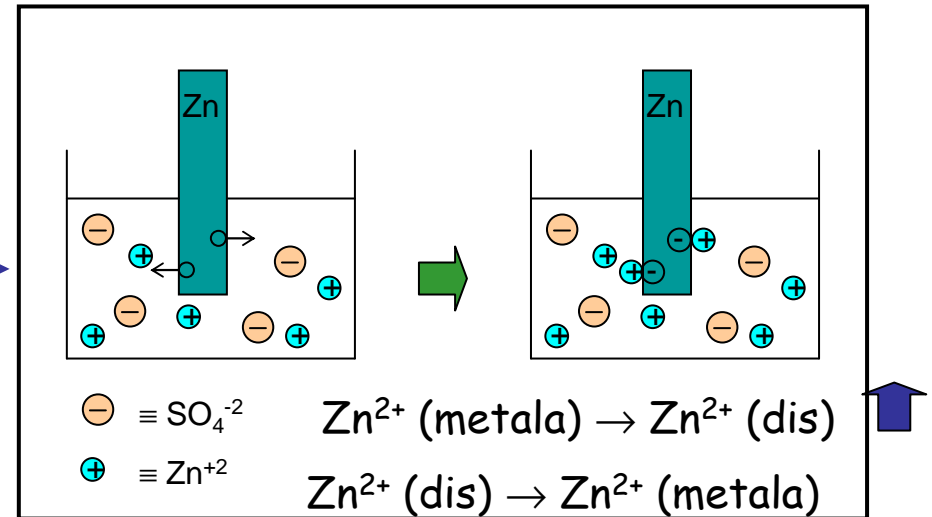
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Q_1 Q_2|}{r^2}$$

Potentzial elektrikoa (potentzial diferentzia, Boltajea) p puntuan kanpoko indar batek q karga elektrikoa infinitutik p -ra ekartzeko egin behar duen lana

Sistema elektrokimikoa

Oreka

- Zn metalean karga –
- Bi faseen artean Zn-dis. potentzial- diferentzia sortu

ZnSO₄ dis. / Zn hagaxka bat uretan

Edozein metala-disoluzio interfazean karga-transferentzia, orekan, fasean kargatzen dira potentzial-diferentzia $\Delta\Phi$ (T, P, metala eta disolbatzaile, [ioi] disoluzioan)

- Mol bat protoiren karga $\equiv N_A e \equiv F \equiv 96.500 \text{ C/mol}$ Faraday-ren kte.
 $e \equiv 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C izanik}$

- Partikula baten karga $\equiv Z_i e$
- Mol baten karga $\equiv Z_i F$
- n_i moleen karga $\equiv Z_i F n_i \equiv Q_i$

➤ Erredox Erreakzioak

Elektroiak trukutzen dira hurrengo erdierreakzio bikotearen bidez:

Oxidazioa



elektroiak askatzen dira

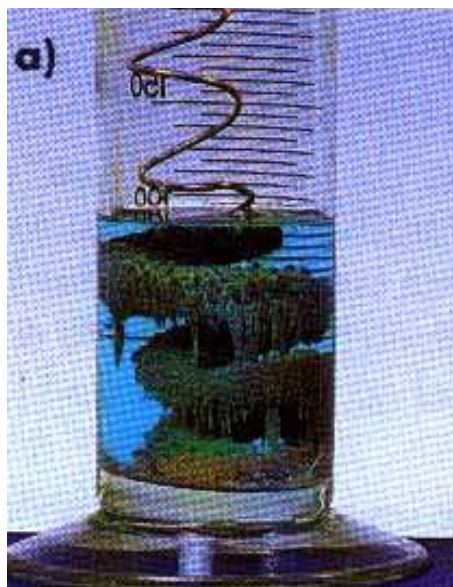
Erredukzioa



elektroiak hartzen dira

Beraz, A-k B-ren erredukzioa sortarazten du, A erreduzitzailea da.
B-k A-ren oxidazioa eragiten du, orduan B oxidatzailea deitzen da.

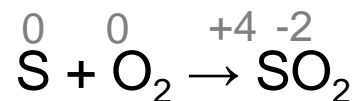
Cu ziri bat AgNO_3 dis.
sartzean espontaneoki:



Zn-ezko xafla bat
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dis. sartzean



Oxidazio Zenbakia - edukiko luke karga kopurua, elektroio guztiak trukaturata izango balira (balentzia-elektroiak). Trukatutako elektroio kopurua ezagutzeko:



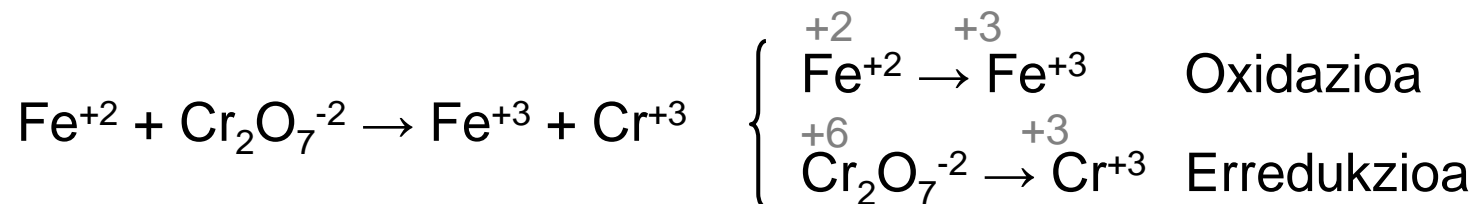
- ✓ Oxidazio zenbakia gorantz (H eta S)--> oxidazio (elektroiak galdu)
- ✓ Oxidazio zenbakia beherantz (Cl eta O)--> erredukzioa (elektroiak irabazi)

Irizpideak:

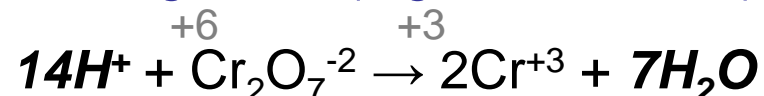
- Elementu askeak --> oxidazio zenbakia 0 (H_2 , O_2 ,...)
- Ioi monoatomikoak --> oxidazio zenbakia = karga (Zn^{+2} , Cu^{+2} ,...)
- Molekuletan O-ren oxidazio zenbakia -2 (H_2O , MnO_4^- , ..) peroxidoetan izan ezik.
- Konposatuetan H-ren oxidazio zenbakia +1 (H_2O , HCl), metalekin lotzean izan ezik, orduan -1 (metalak beti karga +)
- Halogenoak oxidazio zenbakia -1 molekuletan (HCl).
- Molekula neutroetan oxidazio zenbakien batuketa 0 da (H_2O , HCl ,...).
- Ioietan oxidazio zenbakien batuketa karga da (MnO_4^-).

loi-elektroi metodoa

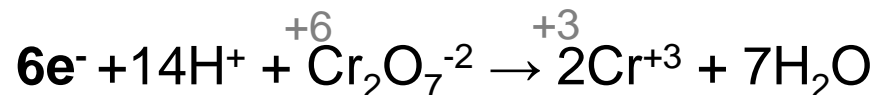
Erdierreakzioak banan-banan doitzen dira **estekiometrikoki eta elektronikoki**.



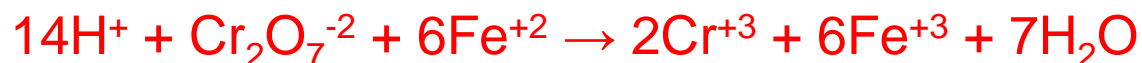
- ✓ Doitu atomoen kopurua (O eta H izan ezik) ---> **2Cr⁺³**
- ✓ Doitu **O** H₂O gehituz eta **H** H⁺ gehituz (ingurune azidoa)



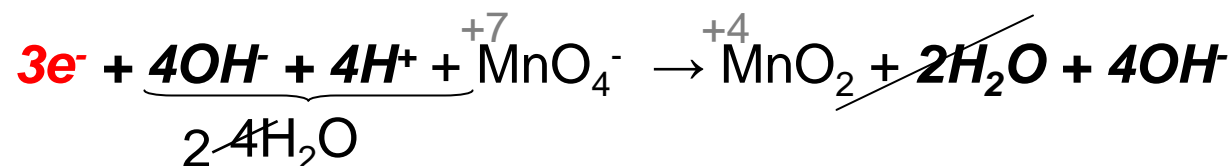
- ✓ Kargak doitzeko, jarri trukaturako **elektroi-kopurua** erdierreakzio bakoitzean eta gero berdinu kopuru hau bi erreakzioetan



- ✓ Batu bi erdierreakzio:



- ✓ Erreakzio ingurune basikoa gertatzen bada H doitzeko H⁺ gehitzen da eta gero OH⁻ erreakzioaren bi alboetan. Orduan H⁺ + OH⁻ = H₂O



➤ Termodinamika Elektrokimika

Sistema elektrokimikoa - sistema heterogeneoa non bi edo fase gehiagoren artean potentzial elektriko-diferentzia bat dagoen.

Faseak eroale elektrikoak izango dira (metalak, erdieroaleak, gatz fundituak eta disoluzio elektrolitikoak)

Interfazean karga transferentzia, beraz faseen artean potentzial-diferentzia $\Delta\Phi$

Ekuazio termodinamikoak birmoldatu sistema elektrokimikoetan

1) Demagun sistema hipotetiko bat: karga-transferentziarik ez.

Fase guztiak (α, β, \dots) potentzial elektriko nulua ($\Phi^\alpha = 0$ denean)

j-ren dn_j molak gehitzen dira α fasean $dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha$

2) Orain, sistema erreala karga-transferentziarekin eta $\Phi^\alpha \neq 0, \Phi^\beta \neq 0, \dots$

j-ren dn_j molak gehitzen dira α fasean:

Karga Q bat, Φ potentzial elektrikoa dagoen puntu batean, Energia elektrikoa

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \Phi^\alpha dQ_j^\alpha$$

$$Q_j \equiv Z_j F n_j \longrightarrow dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F dn_j^\alpha$$

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum (\mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F) dn_j^\alpha$$

Potentzial elektrokimikoa

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F$$

Kargarik ez dagoenean $\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha$

$Z > 0$ bada, zenbat eta potentzial elektriko altuagoa orduan eta **potentzial elektrokimiko** handiagoa \rightarrow egonkortasun txikiagoa \rightarrow fase horretatik **ihes egiteko joera** handiagoa

Sistema elektrokimikoen ekuazio termodinamiko guztietan

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i dn_i$$

$$\tilde{\mu}_j \leftarrow \mu_j$$

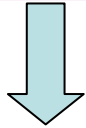
Bi faseen arteko oreka baldintza

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \tilde{\mu}_j^\beta$$

Erreakzio-oreka baldintza

$$\sum_j \nu_j \tilde{\mu}_j = 0$$

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \tilde{\mu}_j^\beta$$



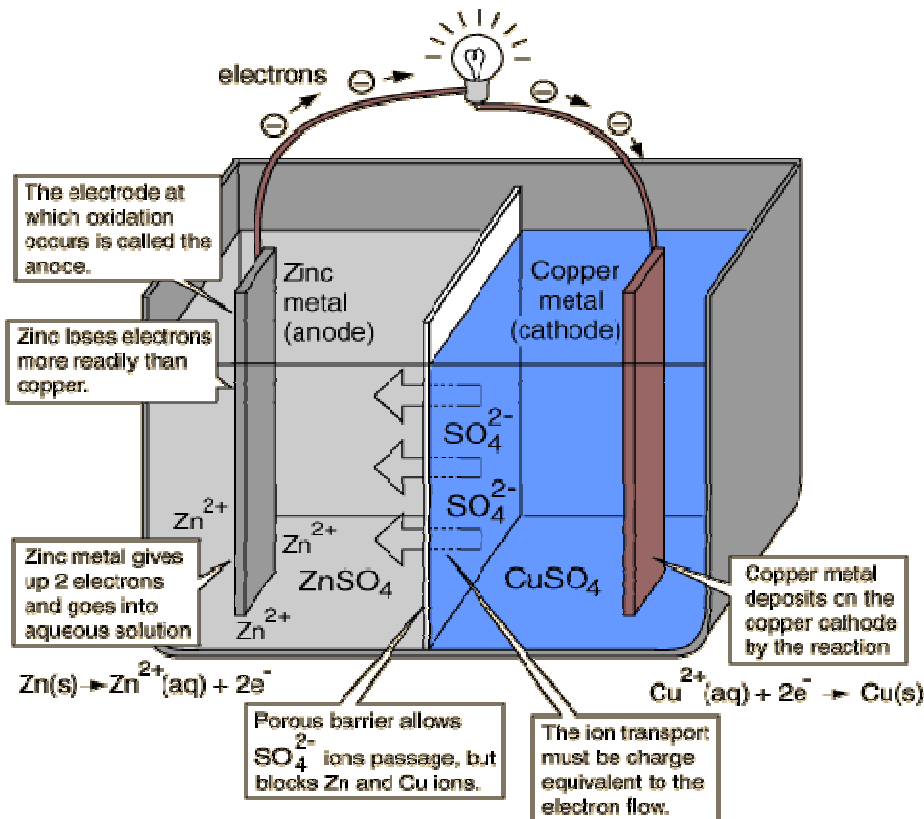
$$\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta = (\Phi^\beta - \Phi^\alpha) Z_j F$$

j sustantzia pasatzen da potentzial elektrokimiko altuko eremutik potentzial elektrokimiko baxuko eremura.

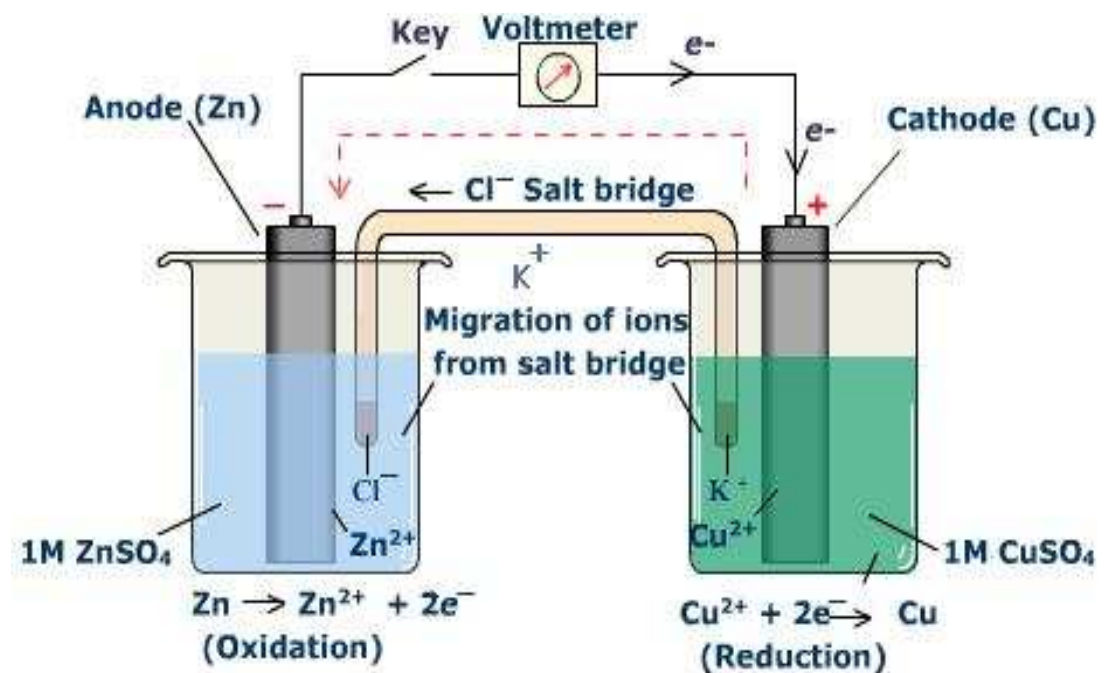
- Zn hagaxka disoluzio sartzerakoan Zn^{2+} ioiak pasatzen dira disoluziora
- Bi faseen artean potentzial-elektriko-diferentzia sortuz $\Phi^\beta - \Phi^\alpha$
- Bi faseen konposizioa aldatuz (μ aldatuz)
- Ioi fluxua aurrera joango da $\Phi^\beta - \Phi^\alpha$ aurreko ekuazioa betetzeko bezain handia egin arte

➤ Zelula Elektrokimikoak

Sistema heterogeneo: bi eroale metaliko (elektrodoak) beste eroale ioniko batekin (elektrolitoa; gatzak disoluzioan edo funditua, edo solido ionikoak) kontaktuan eta faseen artean potentzial elektrikoaren diferentzia sortzen denean



Elektrolitoa konpartitu
(lotura likidoa)

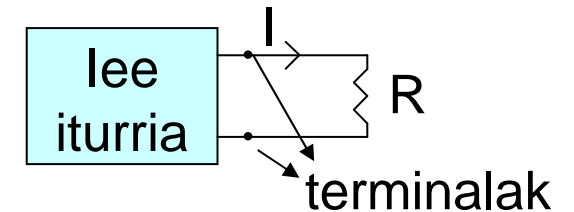


Elektrolitoa ez konpartitu
(gatz-zubia)

Demagun kable bat dugula **R erresistentzia** duena eta **I intentsitateko korronte elektrikoa** eramaten duena. Muturrean artean **potentzial diferentzia**:

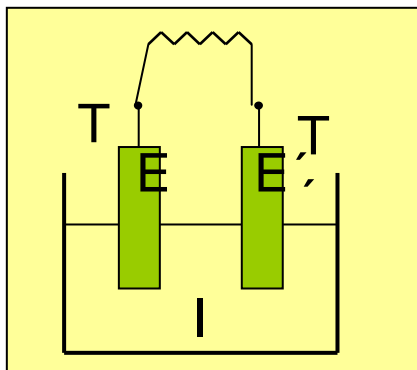
$$\Delta\Phi = I R$$

Indar elektroeragilea (i.e.e. edo ε) da iturria potentzial-diferentzia mantentzeko zirkuitu irekian (korronte elektrikorik zirkulatzen ez duenean) edo korronte elektrikoa sortzeko zirkuitu itxian



ε neurtzeko:

□ Boltimetro



T, T' \equiv terminalak
E, E' \equiv elektrodoak
I \equiv eroale ionikoa

Zirkuitua voltimetroz ixtean I intentsitatea duen korrontearen kontra orain bi erresistentzia:

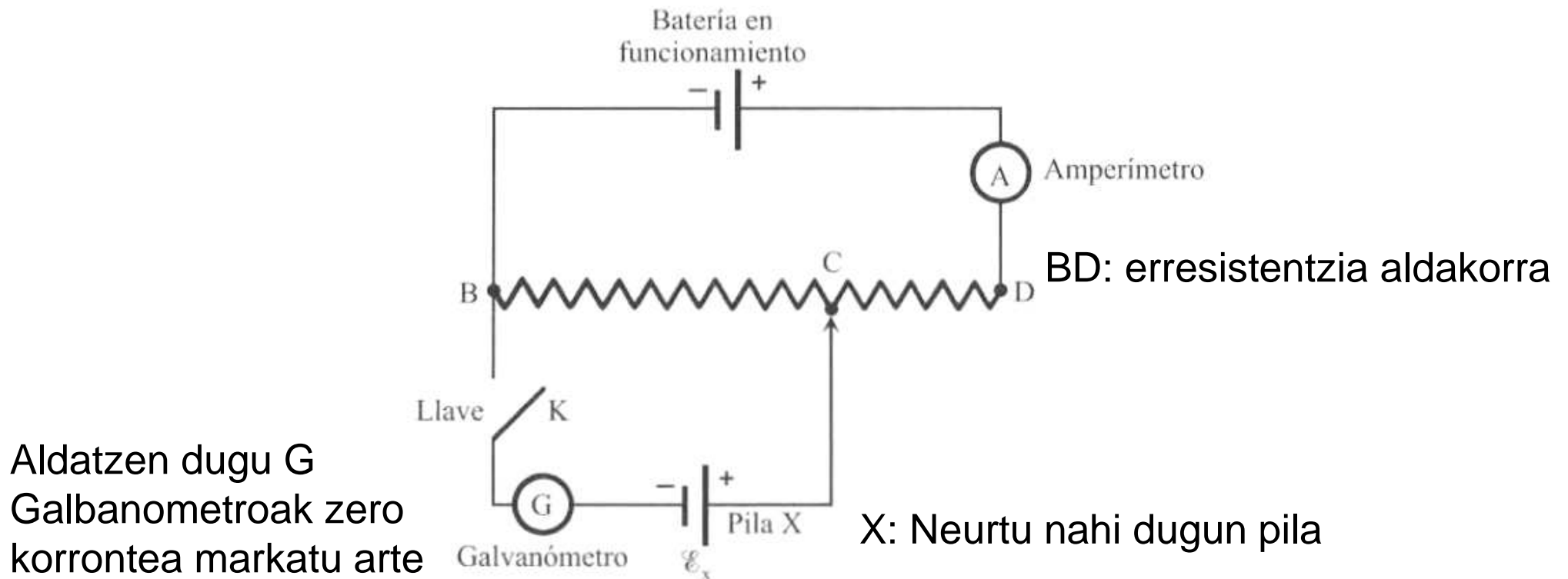
Boltimetroarena (R_v) eta Zelularena R_z

$\Delta\Phi = I (R_v + R_z)$ baina boltimetro I R_v soilik neurtzen du

Soilik $R_v \gg R_z$ boltimetroa pilaren $\Delta\Phi$ neurtzeko

□ Potentziometroa (praktiketan)

Korrante (I) arbuiagarria daraman voltmetro elektronikoa



Aldatzen dugu G
Galbanometroak zero
korrontea markatu arte

Baldintza horietan **CXB erresistentziaren** zeharreko **potentzial-diferentzia zelularen terminalen artekoaren** berdina da, hots, **zelularen iee**.

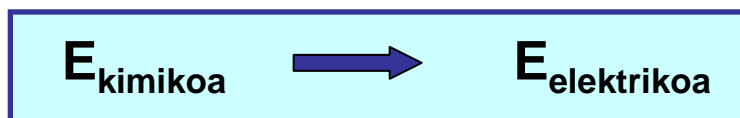
$$\Delta\Phi_x = I R_x$$

Non I zirkuituaren goiko parteko korrontea den
(A-k neurtzen duena)



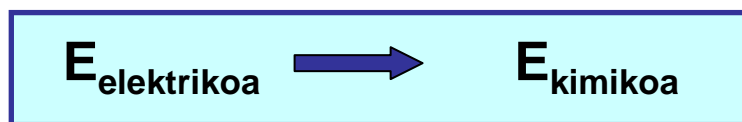
Zelula Elektrokimikoen Sailkapena:

a) PILA GALBANIARRAK:

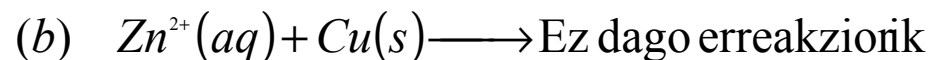
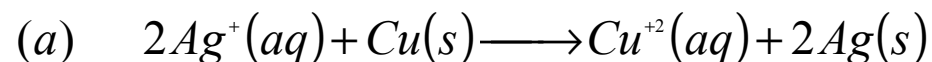
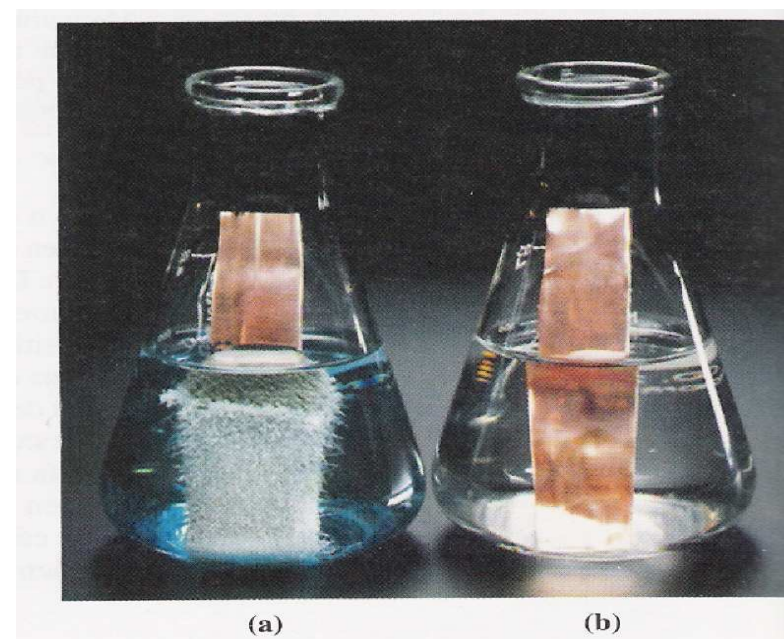


Elektrizitatea sortzen da bere barnean gertatzen den berezko erreakzioaren ondorioz. *Daniell-Pila*

b) ZELULA ELEKTROLITIKOAK:



Berezkoa ez den erreakzio kimiko bat gertatzen da, kanpoko iturri batetik emandako korrante elektrikoaren bidez.

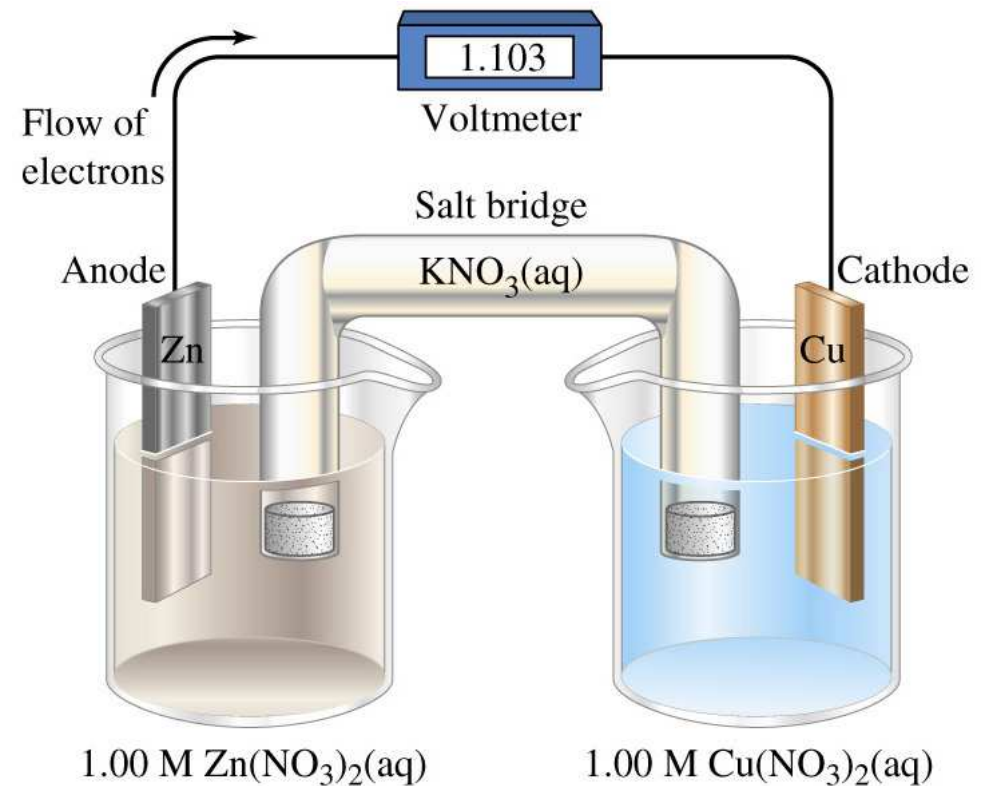


➤ Zelula Galbaniarrak. Daniell Pila

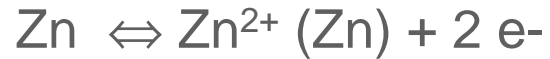
Bi elektrodo (2 erdizelula) eta hauek lotuta gatz-zubiaren bidez.
Disoluzioak ezin dira nahastu baina haien arteko ioi-fluxua gertatzen da.

Erdizelula
bakoitza

- Metala (Zn eta Cu) → elektrodoak
- Disoluzioa, metalaren gatz oso disolbagarria (ZnSO_4 edo CuSO_4)
- Elektrodoak kanpokoari lotuta bi Cu kableen bidez



Ezkerraldean: Zn metala oxidatzeko joera



$\Phi_{\text{ZnSO}_4} - \Phi_{\text{Zn}}$ sortzen da

Zn-eko elektrodoa negatiboki kargatzen da
(gehiegizko e^- ditu)

ZnSO_4 disoluzioa positiboki kargatzen da
(gehiegizko Zn^{2+} ioiak ditu)

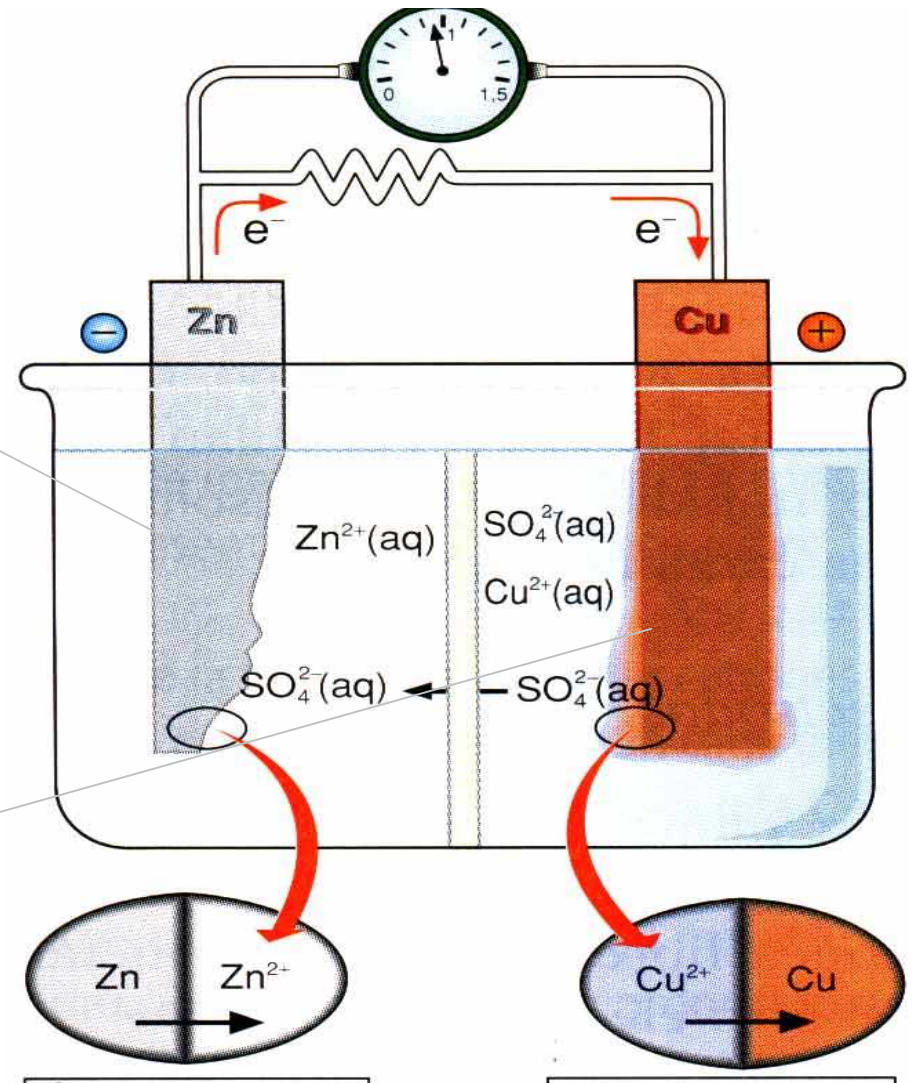
Eskuinaldean: Cu metala erreduzitzeko joera

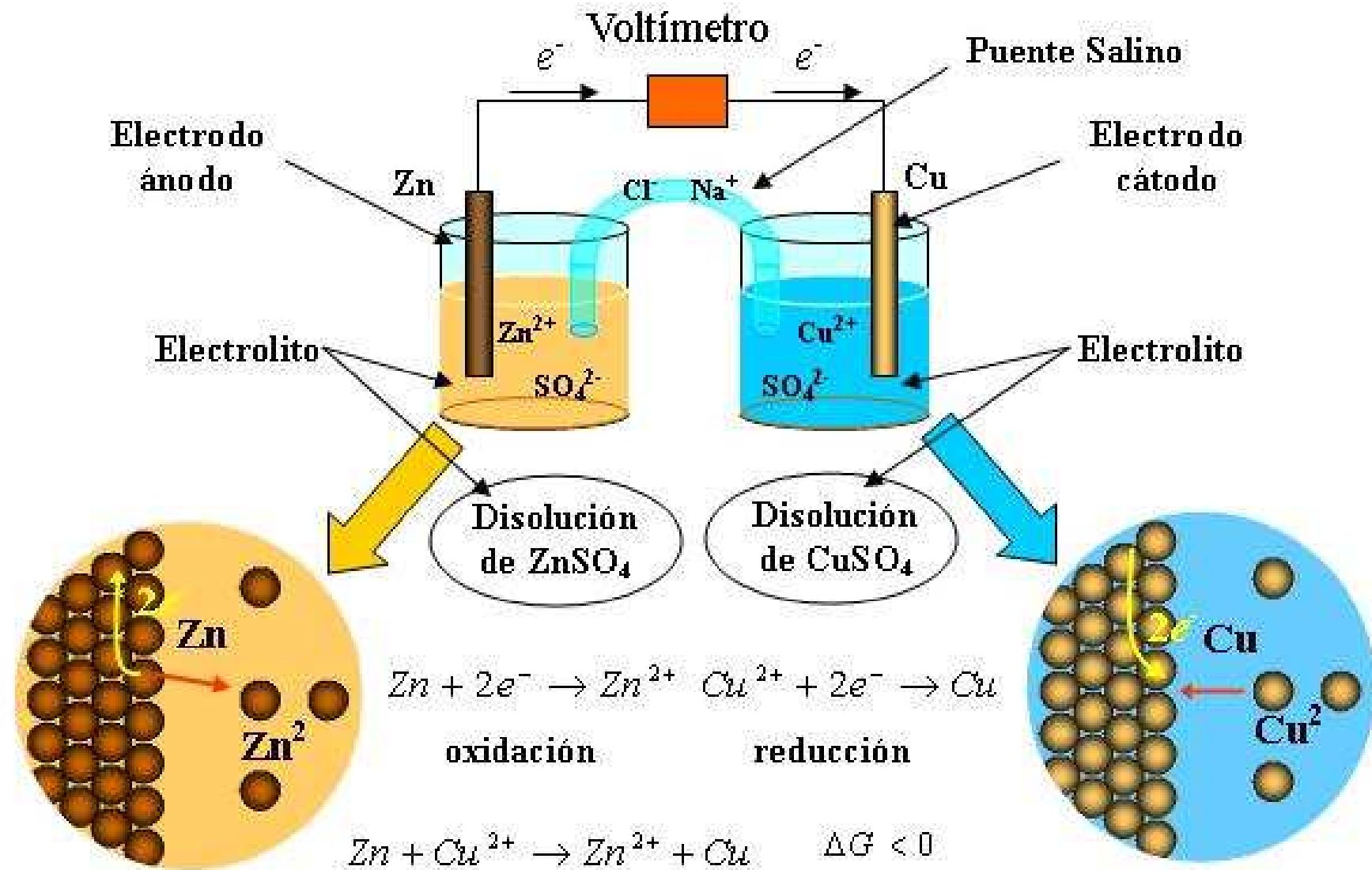


$\Phi_{\text{CuSO}_4} - \Phi_{\text{Cu}}$ sortzen da

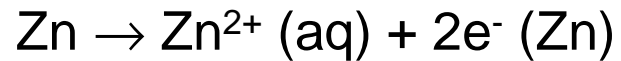
Cu-eko elektrodoa positiboki kargatzen da
(gutxiegiako e^- ditu)

CuSO_4 disoluzioa negatiboki kargatzen da
(gutxiegiako Cu^{2+} ditu, gehiegizko SO_4^{2-} ioiak ditu)





Oxidazioa



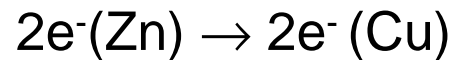
Anodoa (anioiak etortzen dira)



Erredukzioa

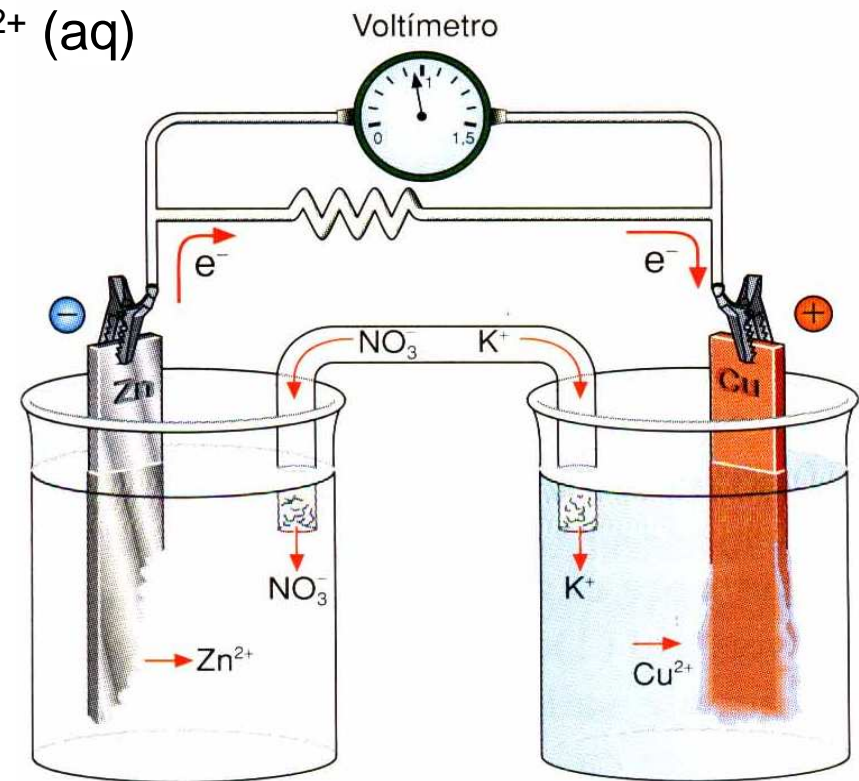


Katodoa (katodoak etortzen dira)

 e^- fluxua (anodotik katodora)

Elektroiak garraiatzen dira alanbre baten zehar eta **ioien kontzentrazioa konpentsatzeko gatz-zubia** (elektrolito geldoak eta sendoak; KCl , NH_4NO_3 , ...), erabiltzen da (pila ez agortzeko).

Elektroien mugimenduaren ondorioz elektrizitatea sortzen da (boltimetro edo potentziometro) erreakzio kimikotik.



Movimiento de los cationes
en el interior de la pila

Movimiento de los aniones
en el interior de la pila

PILA - DIAGRAMAK: Anodoa || gatz zubia || katodoa

elektrodo _{ANODOA}		disoluzio _{ANODOA}		disoluzio _{KATODOA}		elektrodo _{KATODOA}
-----------------------------	--	-----------------------------	--	------------------------------	--	------------------------------

Faseen arteko muga	Bi likido nahasgarrien arteko muga !
Gatz-zubia	Fase berean bi espezie badaude - koma

Zn | ZnSO₄ (aq) | CuSO₄ (aq) | Cu

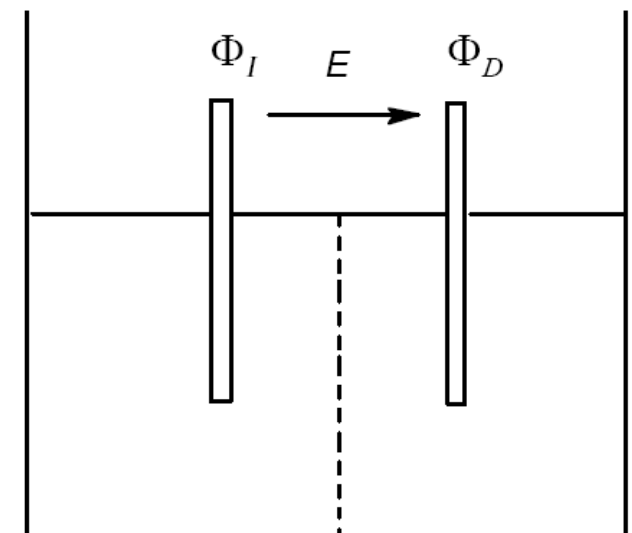
ε kalkulatzeko erreakzioaren noranzkoa aurreratzeko
IUPAC-en hitzarmenak:

A) Pila idaztean; oxidazioa ezkerraldean eta
erredukzioa eskuinaldean.

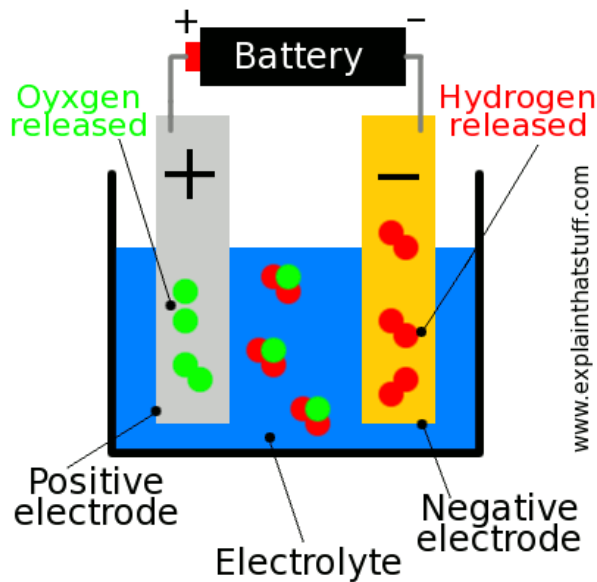
B) $\varepsilon = \Phi$ (eskuin) - Φ (ezker) $\Rightarrow \varepsilon = \Phi$ (erred) - Φ (oxid)

- i.e.e. > 0 – pila espontaneo
- i.e.e. < 0 – erreakzio espontaneo
diagramaren kontrako (elektrolisia)

$$E = \Phi_D - \Phi_I$$



➤ Zelula Elektrolitikoak



zelula elektrolitikoa
($\epsilon < 0$)



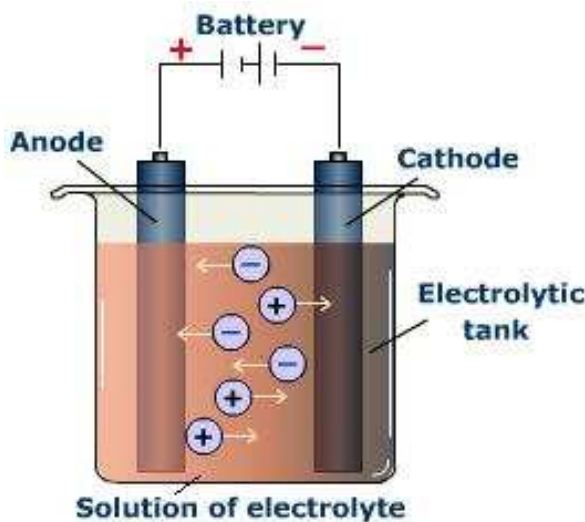
Energia kimikoa

Energia elektrikoa
kanpoko iturria

Zelula galbaniarra
($\epsilon > 0$)

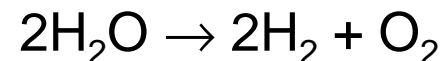
2 elektrodo (normalean geldoak; Pt) eta i.e.e. iturria bati konektatuta. e⁻ak i.e.e. iturriaren irteten dira

Uraren elektrolisia:



Erredukzioa $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ elektrodo
(katodo, -) negatiboan askatzen da

Oxidazioa $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ Elektrodo positiboan,
(anodo, +) O_2 askatzen da,

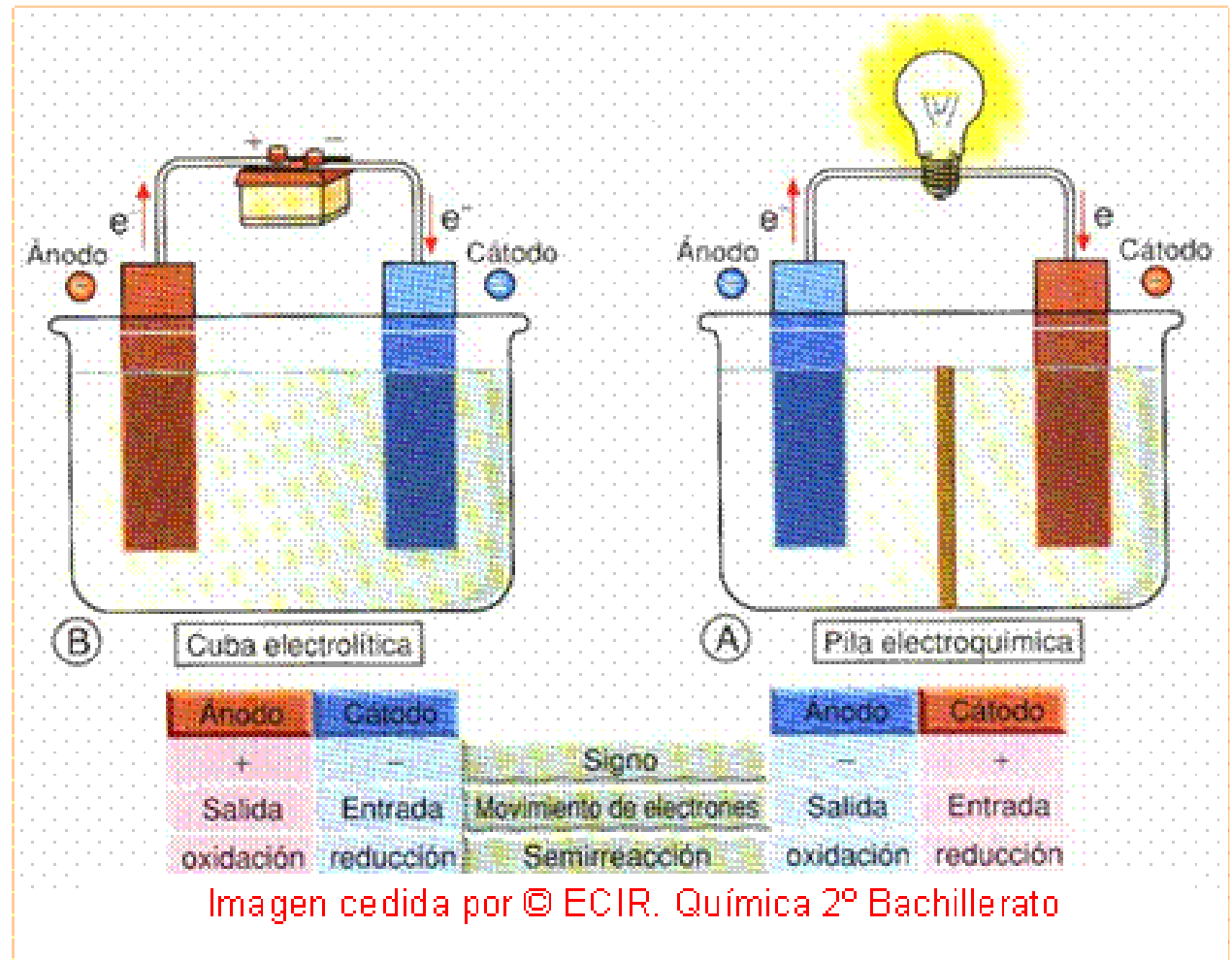


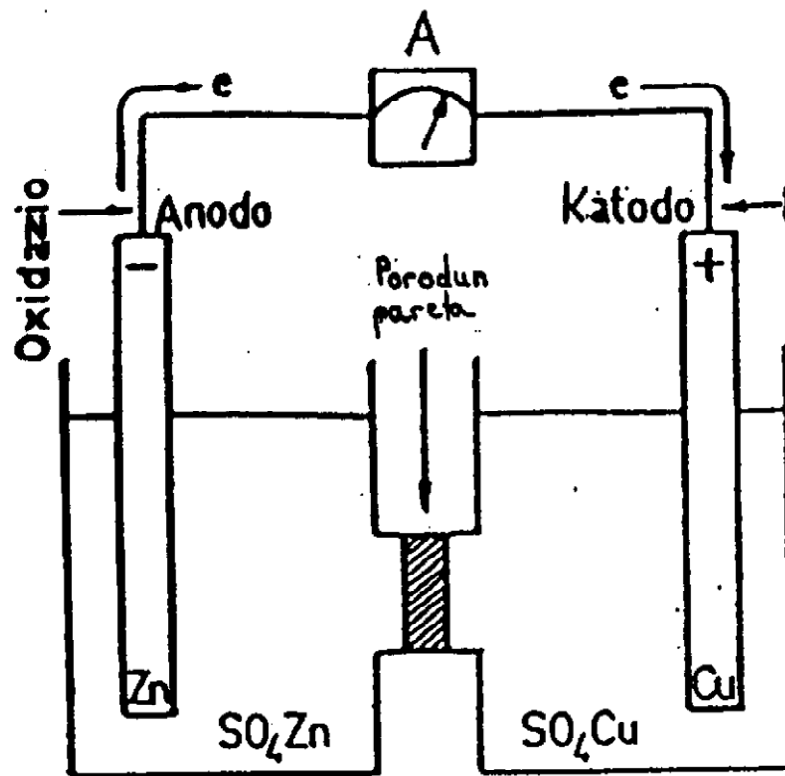
Sortuko den karga (Q) edo erreduzitzen edo oxidatzen den kantitatea, korrante elektrikoaren arabera (intentsitatea I eta denbora)

$$Q = I \times t \quad (C = A \times s)$$

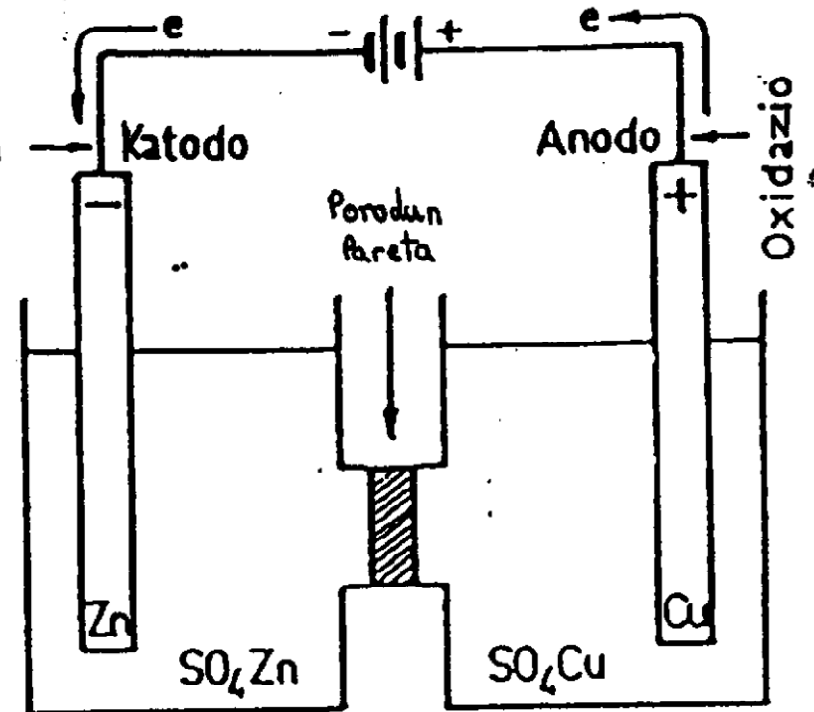
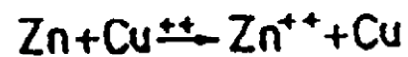
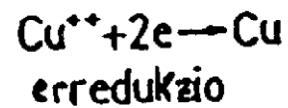
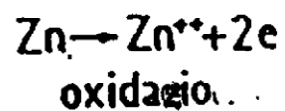
$$Q = n F$$

n behar diren elektroioi molak konposatua erreduzitzeko edo oxidatzeko

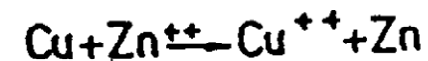
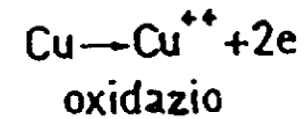
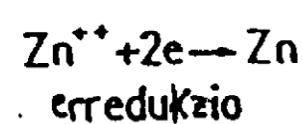




ZELULA GALVANIARRA

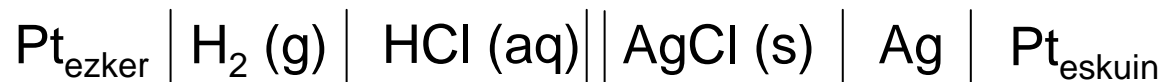


ZELULA ELEKTROLITIKOA

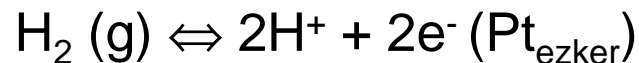


➤ Pila Galbaniarren Termodinamika. Nernst Ekuazioa

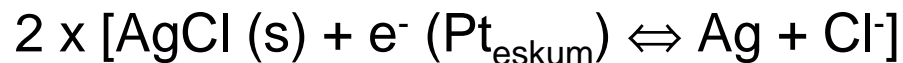
Termodinamika prozesu itzulgarrietan beraz pilaren erdierreakzioak itzulgarriak izango dira (korrante elektrikoaren norantza aldatuz)



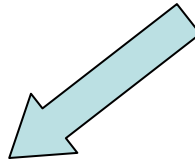
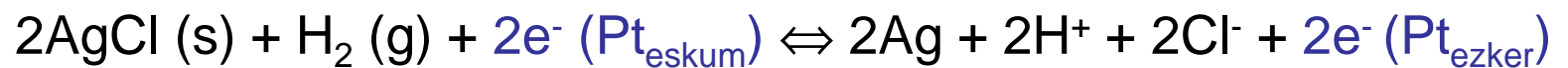
Oxidazioa (ezkerralde)



Erredukzioa (eskumalde)

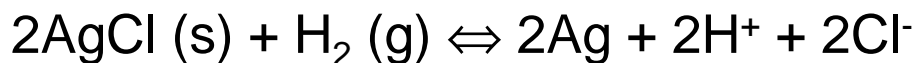


*Pilaren erreakzio
elektrokimikoa*



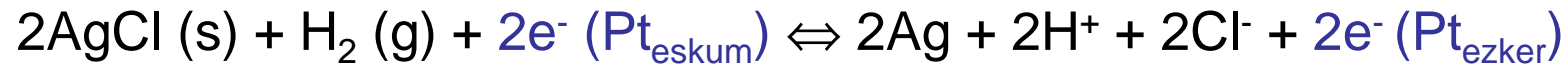
Zirkuitu irekia
e-ak ezin dira pasatu
terminal batetik bestera

*Erreakzio
kimikoa*



Oreka Elektrokimikoa
Pila Galbaniarra Itzulgarria

- Bere faseak nahastu egiten dira
- Bi erdierreakzioak oreka elektrokimikoa lortu arte
- Pilen erreakzioa elektrokimikoa orekan dago



Oreka-baldintza sistema elektrokimiko itxia $\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$

$$0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) + \sum_i' \nu_i \tilde{\mu}_i \quad \text{elektroiak + gainontzeko espeziak}$$

$$\sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = -2 \tilde{\mu}[e^-(\text{Pt}_{\text{eskuin}})] + 2 \tilde{\mu}[e^-(\text{Pt}_{\text{ezker}})]$$

$$\sum_i' \nu_i \tilde{\mu}_i = -2 \tilde{\mu}(\text{AgCl}) - \tilde{\mu}(\text{H}_2) + 2 \tilde{\mu}(\text{H}^+) + 2 \tilde{\mu}(\text{Cl}^-) + 2 \tilde{\mu}(\text{Ag})$$

$T_{\text{eskuin}}, T_{\text{ezker}} \equiv$ eskuinaldeko eta ezkerraldeko terminalak
 $n \equiv$ pila-erreakzioaren karga-zenbakia
 (erreakzio elektrokimikoaren elektroio-kopurua)

$$\sum \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = -n \tilde{\mu}[e^-(T_{\text{eskuin}})] + n \tilde{\mu}[e^-(T_{\text{ezker}})]$$

IUPAC → Oxidazio T_{ezker} $v(e^-(T_{ezker})) = +n$

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F$$

$$\sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = -n \tilde{\mu}[e^-(T_{eskuin})] + n \tilde{\mu}[e^-(T_{ezker})]$$

$$j = e^- \text{ eta } z_j = -1$$

$$\sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = n \mu[e^-(T_{ezker})] - n \mu[e^-(T_{eskuin})]$$

$$+ nF(\Phi_{eskuin} - \Phi_{ezker})$$

$$\mu[e^-(T_{ezk})] = \mu[e^-(T_{esk})]$$



$$0 = \sum_i v_i \tilde{\mu}_i = \sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) + \sum_i v_i \tilde{\mu}_i \longleftrightarrow \sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = nF(\Phi_{esku} - \Phi_{ezker}) = nF\varepsilon$$



$$-nF\varepsilon = \sum_i v_i \mu_i + F \sum_i v_i z_i \Phi \longleftrightarrow \sum_i v_i \tilde{\mu}_i = -nF\varepsilon \quad \varepsilon = \Phi(\text{eskuin}) - \Phi(\text{ezker})$$

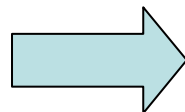
$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F$$

Bakarrik espezie kargatuak sartzen dira, disoluzioan dauden ioiak, fase berdinean daudenez guztiek Φ bera daukate

Gainera, disoluzioa elektrikoki neutroa denez:

$$0 = \sum_i v_i z_i$$

$$-nF\varepsilon = \sum_i v_i \mu_i$$



$$-2 \mu(\text{AgCl}) - \mu(\text{H}_2) + 2 \mu(\text{Ag}) + 2 \mu(\text{H}^+) + 2 \mu(\text{Cl}^-) = -2F\varepsilon$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \\ \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta G^\circ + RT \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}] \\ \sum_i \nu_i \mu_i = -nF\varepsilon \end{array} \right.$$

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

↳ $\varepsilon^\circ \equiv$ erreakzioaren potentzial normal estandarra ($a = 1$)

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

Nernst-en ekuazioa

$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \equiv$ erreakzio-zatidura edo aktibitate-zatidura. Espezie guztiak barne e^- -ak izan ezik

Aktibitatea molalitate eskalan

Pila batean ΔG da energia lan elektrikoa egiteko

$$\varepsilon^0 = - \frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF}$$

	ΔG	ε
Espontaneoa	< 0	> 0
Oreka	$= 0$	$= 0$
Ez espontaneoa	> 0	< 0

• $Q = K$ bada, $\varepsilon = 0 \Rightarrow \varepsilon^0$

• $Q < K$ bada, $\varepsilon > 0$ ➡ Pila erreakzio hori gertatzen da idatzita dagoen moduan (oxidazioa ezkerraldeko elektrodoan).
Produktuak \uparrow , $Q \uparrow$ eta i.e.e. \downarrow , $Q = K$ izan arte, eta horretarako i.e.e. $= 0$

$\varepsilon < 0$ ➡ Pila erreakzio horiez da gertatzen idatzita dagoen moduan (alderantziz idatzi behar dugu).

ε -ren determinazioa

Pilaren espezie kimiko guztiak egoera estandarrean badaude $\rightarrow a = 1$ eta $\varepsilon = \varepsilon^0$

1) Propietate termodinamikoaren taula erabiliz

$$\Delta G^0 = \sum G^0 (\text{produktuak}) - \sum G^0 (\text{erreaktiboak}) \longrightarrow \Delta G^0 = - nF\varepsilon^0$$

2) i.e.e. –ren neurketak erabiliz

Adibidea: $\text{Pt}_{\text{ezker}} \mid \text{H}_2 (\text{g}) \mid \text{HCl} (\text{ac}) \mid \text{AgCl} (\text{s}) \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}_{\text{eskuin}}$

Erreakzio osoa: $2\text{AgCl} (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Ag} (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{ac}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$

Nernst:
$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{a}(\text{H}^+)]^2 [\text{a}(\text{Cl}^-)]^2 [\text{a}(\text{Ag})]^2}{[\text{a}(\text{AgCl})]^2 \text{a}(\text{H}_2)}$$

- $P = 1$ bar bada, **a (solidoak) = 1** beraz, $\text{a}(\text{AgCl}) = \text{a}(\text{Ag}) = 1$
- **gasentzat**, $\text{a}(\text{H}_2) = f(\text{H}_2) / P^\circ$ Hurbilketa ($P^\circ \approx 1$ bar), **$f(\text{H}_2) = P (\text{H}_2) = \text{a} (\text{H}_2)$**
- **elektrolitoentzat**, $M_{\text{v}+} X_{\text{v}-}$,

$$\mathbf{a_i = (a_+)^{v_+} (a_-)^{v_-} = (v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-} (\gamma_i m_i/m^\circ)^{v_+ + v_-}}$$

$\text{HCl: } v_+ = v_- = 1 \longrightarrow \text{a} (\text{H}^+) \text{a} (\text{Cl}^-) = (\gamma_i m/m^\circ)^2$

$\gamma_i \equiv$ **aktibitate koefizientea**
 $m^\circ \equiv 1 \text{ mol/Kg}$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\gamma_i m)^4}{P (\text{H}_2)}$$

$$\varepsilon + \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{RT}{2F} \ln P(H_2) = \varepsilon^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_i$$

γ_i lortu ahal da γ_{\pm} -ren bidez
(Debye-Hückel)

Kantitate
guztiak
ezagututa

$m \rightarrow 0$ denean, $\gamma_i \rightarrow 1$, $\ln \gamma_i \rightarrow 0$

estrapolazioa $m = 0 \rightarrow \varepsilon^0$ (geroxeago berriro)

Pila batek **lotura likidoa** duenean : **ITZULEZINA** DA

i.e.e.

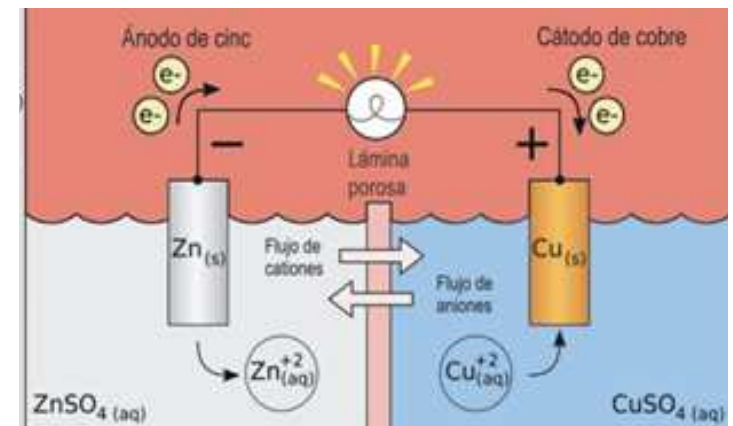
Potentzial-diferentziaren
gehiketa faseen arteko mugan

2 Disoluzioen arteko
pot.-dif. gehigarria.

$$\varepsilon = \varepsilon_j + \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{v_i}]$$

$$\varepsilon_j = \Phi_{\text{dis, eskum}} - \Phi_{\text{dis, ezker}}$$

Juntura likidoaren potentziala



Gatz zubiarekin (elektrolito sendoa eta kontzentratua), lotura likidoaren potentziala murriztu egiten da ($\varepsilon_j \rightarrow 0$).

• Pila Galbaniarren Sailkapena

Pila = erdipilen lotura.

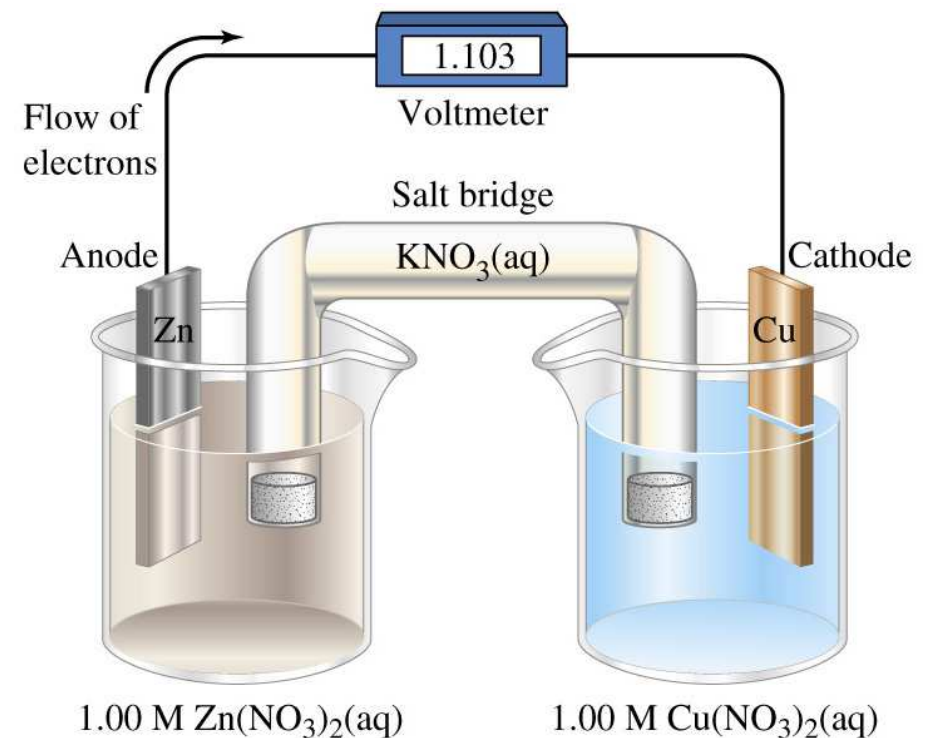
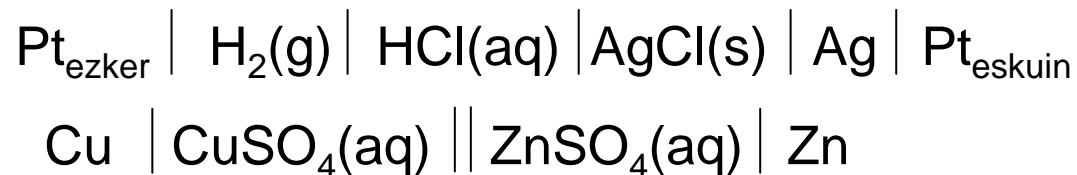
- ✓ Pila Kimikoak edo Kontzentrazio Pilak
- ✓ Pila Transferentziarekin eta Transferentziarik Gabe

• *Pila Kimikoak*

Bi erdizeluletan gertatzen diren **erdierreakzioak** \neq dira.

Prozesu globala = erreakzio kimikoa

Adibideak:

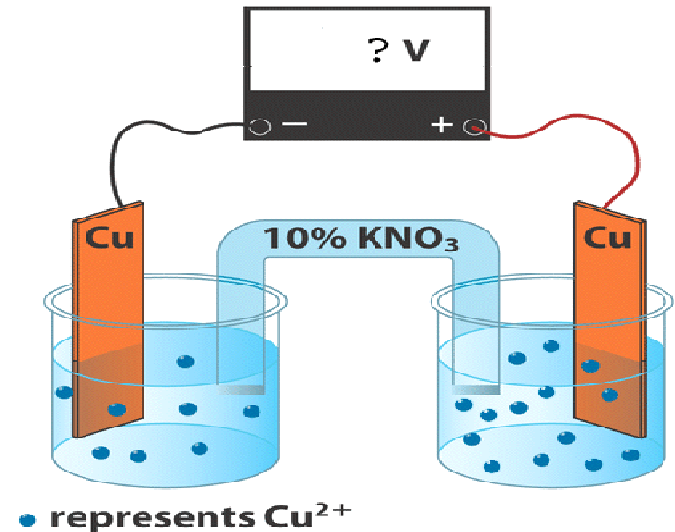


• Kontzentrazio-Pila

Bi erdizelulen erreakzio elektrokimikoak berdinak, baina kontzentrazio desberdinak

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon^0 &= \varepsilon^0_{\text{eskuin}} - \varepsilon^0_{\text{ezker}} \\ \text{Erdizelulen erreakzioak} &= \end{aligned} \right\} \Rightarrow \varepsilon^0 = 0 \text{ baina } \varepsilon \neq 0$$

$$\varepsilon_{\text{zel}} = \varepsilon_{\text{zel}}^0 - \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Cu}^{+2}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^{+2}(\text{aq})]} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{M_1}{M_2}$$

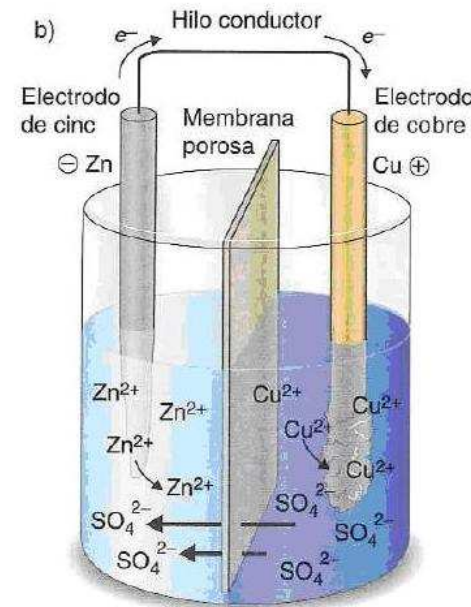
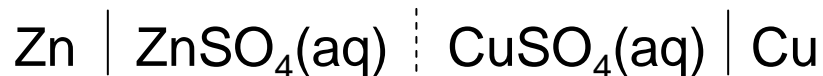


$M_1 < M_2$ espontaneo izateko, disoluzio kontzentratuena erreduzituko da

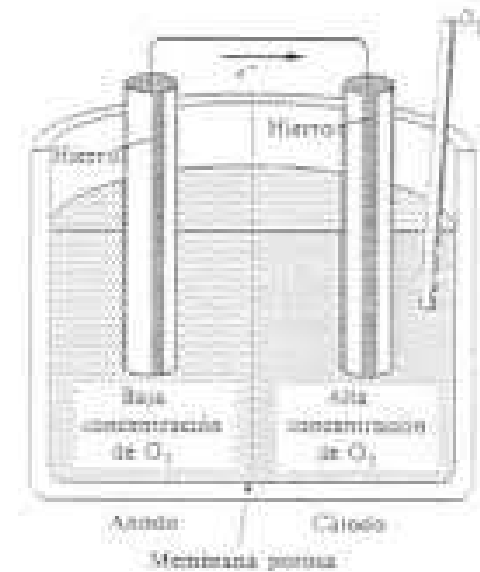
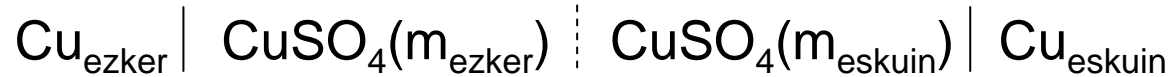
• Pilak Transferentziarekin:

Ioien garraioa bi erdielementuen artean, lotura likidoan zehar (gatz zubirik gabe)

- Pila kimikoa transferentziarekin



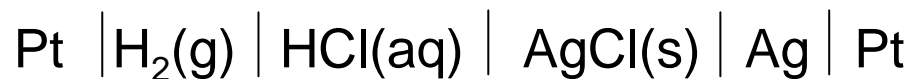
- Kontzentrazio-pila transferentziarekin



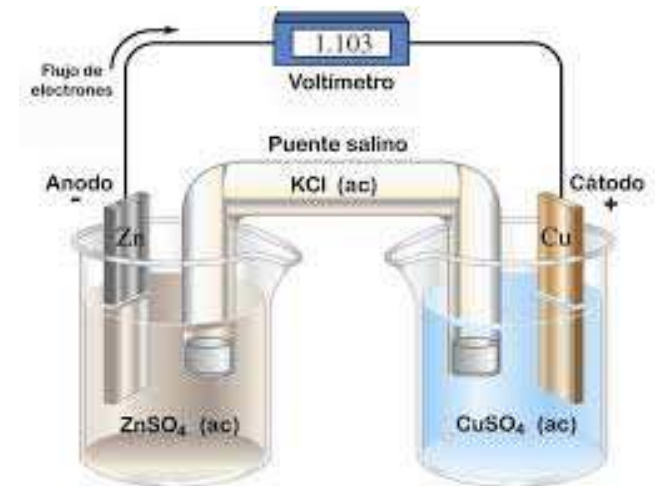
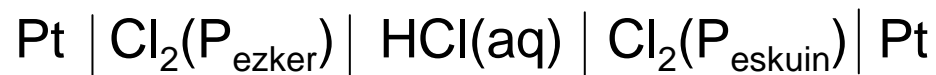
- Pilak Transferentziarik gabe**

Ez dago ioien garraiorik bi erdielementuen artean
Lotura likidorik gabeko pilak edo gatz-zubiarekin

- Pila kimikoa transferentziarik gabe



- Kontzentrazio-pila transferentziarik gabe



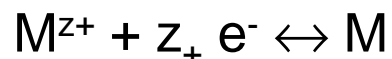
➤ Elektrodoak

Elektrodoa \equiv erdipila

• Elektrodo Itzulgarriak

➤ Metal-ioi metaliko elektrodoak:

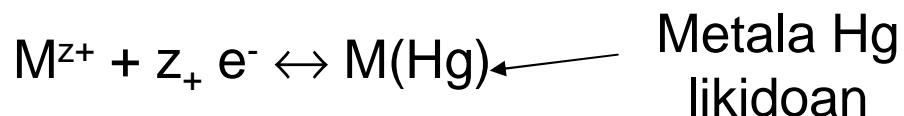
M metal bat oreka elektrokimikoan dago M^{z+} ioiak dituen disoluzio batekin.



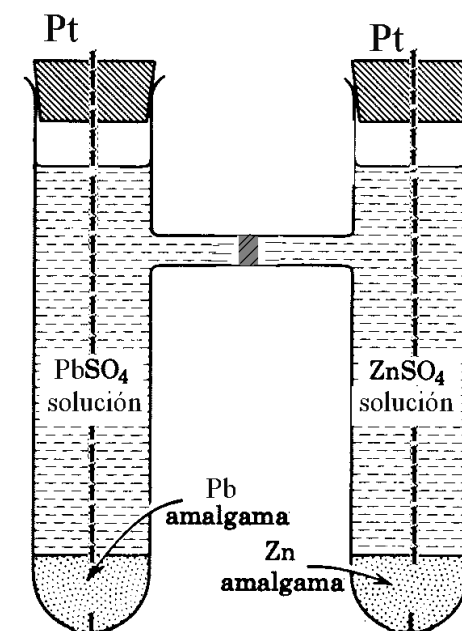
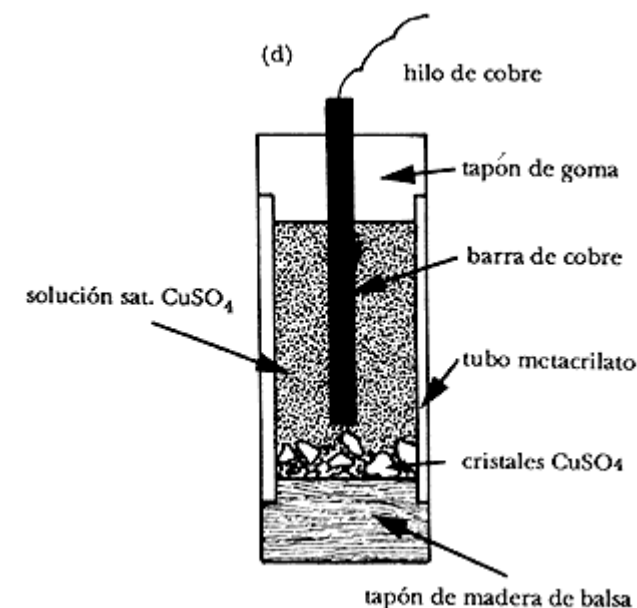
Adibideak: $Cu^{2+} | Cu$, $Hg_2^{2+} | Hg$, $Pb^{2+} | Pb$.

➤ Amalgama elektrodoak:

Metal baten disoluzioa Hg likidoan



Hg-ak ez du erreakzioan parte hartzen soilik metalaren amalgama egiteko (disoluzio solidoa).



➤ Erredox elektrodoak:

Elektrodo hauen erdierreakzioa disoluzio berean dauden bi espezieren artean ematen da.

- Metala ➡ e^- -ak emateko edo hartzeko besterik ez

Adibidea: $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ Pt (geldoa, soilik e^- -ak garraiatzeko)

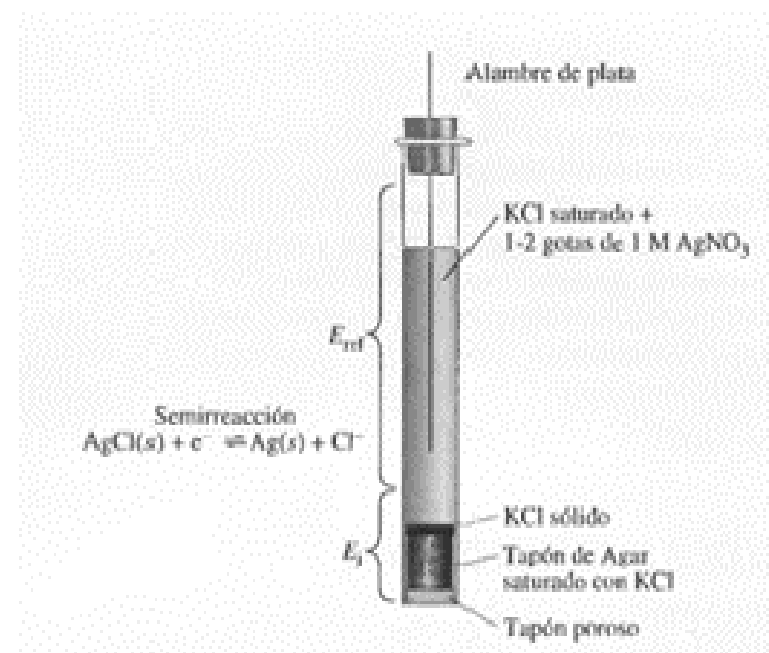
➤ Metal-gatz disolbaezina elektrodoak:

M metala kontaktuan dago $M_{v+}N_{v-}$ gatz disolbaezinarekin eta $M_{v+}N_{v-}$ gatz saturatuarekin. Gainera, N^{z-} ioia duen gatz disolbagarria izango du.

Adibidea: $\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$

- Ag metala
- AgCl solidoa
- Disoluzio Cl^- ioiekin eta AgCl-rekin saturatua

Kalomel elektrodoa : $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{aq})$



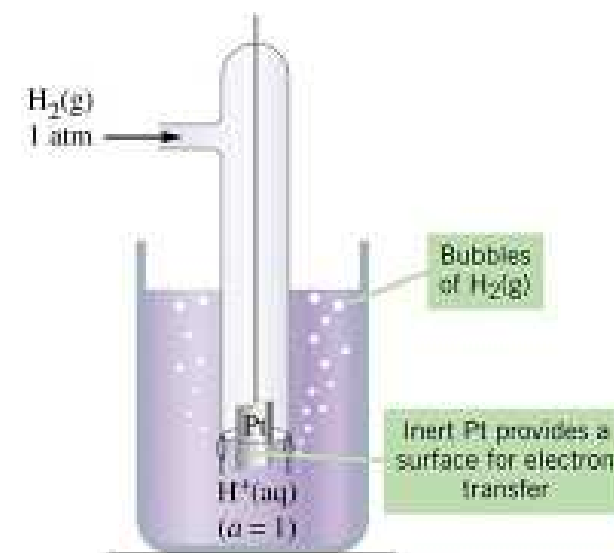
➤ Gas elektrodoak

Gas bat orekan dago disoluzioaren ioiekin

Adibidea: **hidrogeno-elektrodoa** $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})$

Erdierreakzioa: $\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Elektrodo hau garrantzizkoa da **beste guztiekin**
konparatzeko elektrodo estandartzat hartzen delako.



➤ Ez-gas ez-metal elektrodoak:

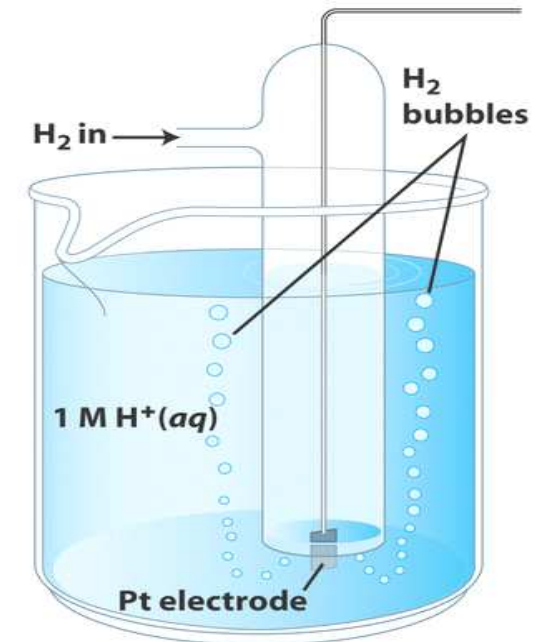
Adibideak: $\text{Pt} \mid \text{I}_2(\text{s}) \mid \text{I}^-(\text{aq})$ $\text{Pt} \mid \text{Br}_2(\text{l}) \mid \text{Br}^-(\text{aq})$

➤ Mintz-elektrodoak (*Geroago ikusiko ditugu*)

• Erreferentzia-Elektrodoak

Interesgarria da erdizelula baten potentziala ezagutzea, baina bere balio absolutua ezin da determinatu, beraz erreferentzia bat

hidrogeno-elektrodoa $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})$



Sekundarioak

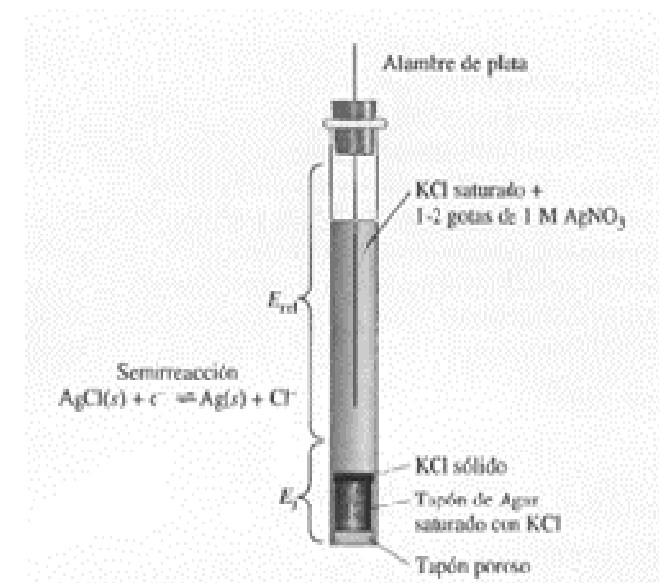
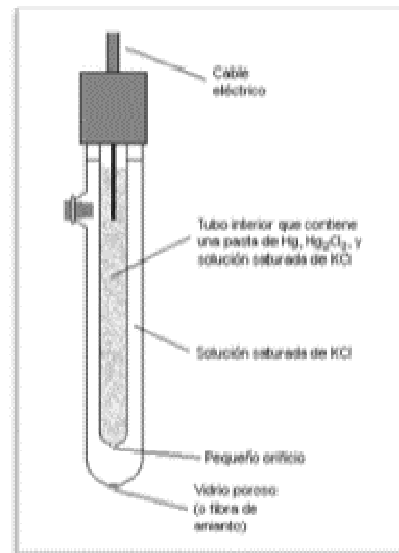
Kalomel-elektrodoa

$\parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (saturatua), KCl (xM)} \mid \text{Hg}$



Ag/AgCl elektrodoa

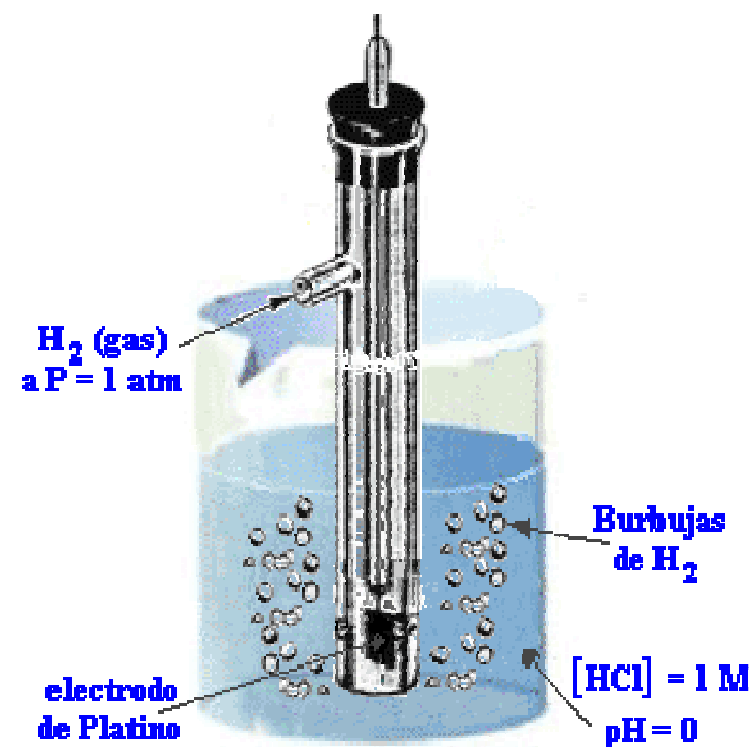
$\parallel \text{AgCl (saturatua), KCl (xM)} \mid \text{Ag}$



• Elektrodoaren Potentzial Estandarra

Interesgarria da zelula guztien ε^0 ezagutzea (ad., erreakzioaren noranzkoa aurreikusteko, behintzat baldintza estandarretan)

Nola elektrodo baten potentziala ezin da neurtu, elektrodo itzulgarri jakin bat erreferentzia bezala erabiliz, gainontzeko elektrodoen potentzial estandarrak determinatu dagokion pila muntatuz eta neurtuz.

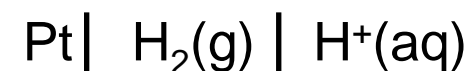


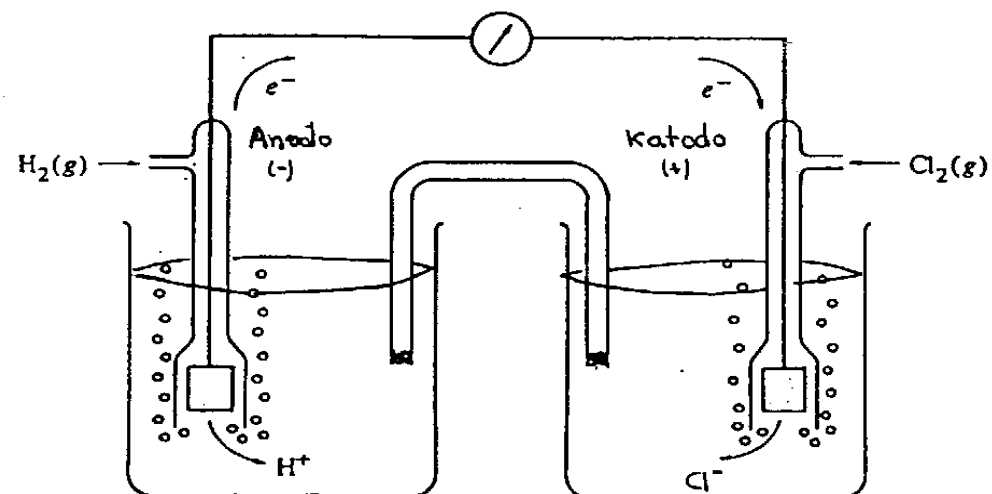
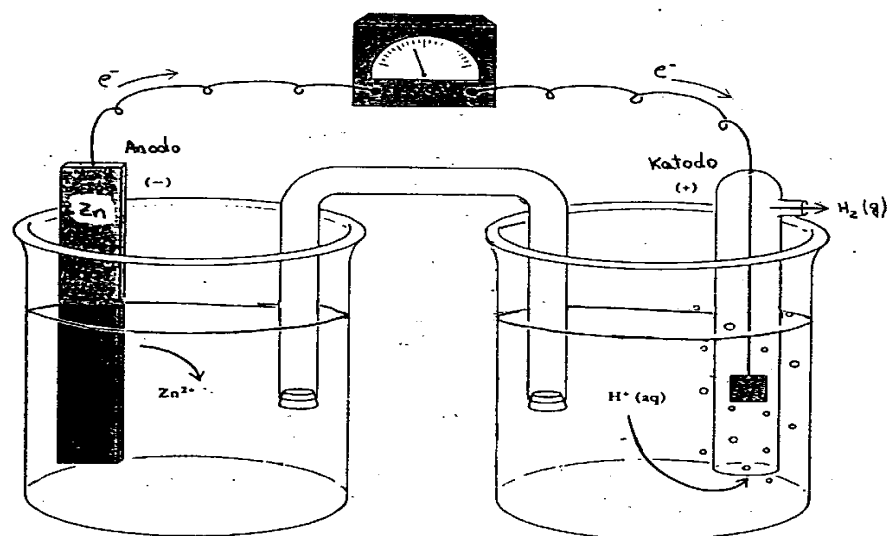
Erreferentzia-elektrodoa

ur-disoluzioentzat



Hidrogeno-elektrodoa

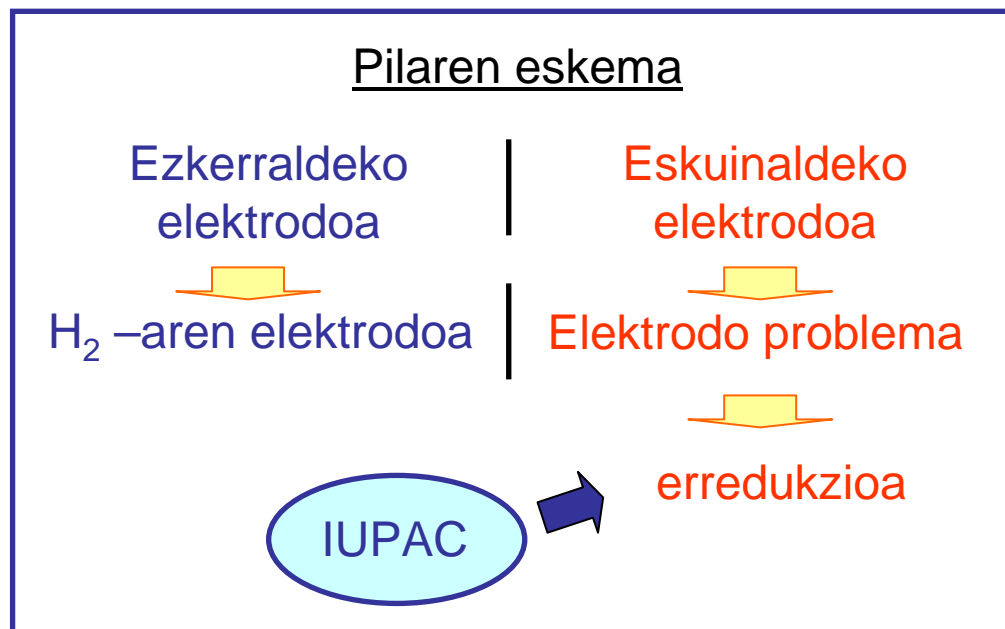




Hidrogeno-elektrodoaren potentzial estandarra $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})$

Pila: $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}$

Erreakzio kimikoa: $\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{H}_2$ $\epsilon^0 = 0$



$$\varepsilon^0 = \varepsilon^0(\text{eskuin}) - \varepsilon^0(\text{ezker}) \longrightarrow \varepsilon^0 = \varepsilon^0(\text{erred}) - \varepsilon^0(\text{oxid}) \longrightarrow \varepsilon = \varepsilon^0(\text{erred}) - \varepsilon^0(\text{erref})$$

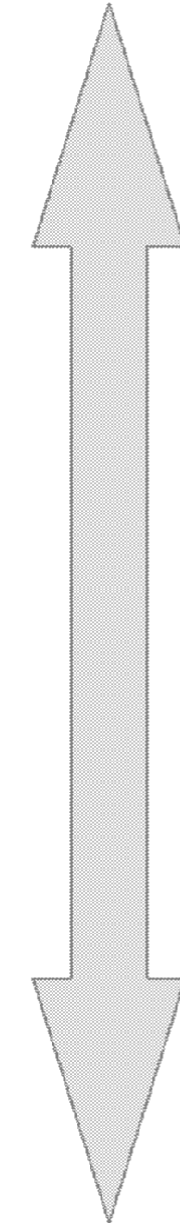
$\varepsilon^0(\text{erref}) = 0$

$\varepsilon = \varepsilon^0(\text{erred})$

Elektrodoaren potentzial estandar guztiak ($a_i = 1$) erredukzio-potentzialak dira (taulatuta).

Erreduzio Potentzial Estandarrak

(uretan)

Semirreacción de reducción	ϵ° (V)	
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}_{(s)}$	-3,040	 +REDUCTOR
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{K}_{(s)}$	-2,924	
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}_{(s)}$	-2,869	
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}_{(s)}$	-2,7144	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}_{(s)}$	-2,3568	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}_{(s)}$	-1,676	
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}_{(s)}$	-1,182	
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}$	-0,828	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0,7621	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0,74	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0,440	
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}_{(s)}$	-0,41	
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$	-0,40	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$	-0,236	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$	-0,14	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}_{(s)}$	-0,1266	
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	0,0000	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	+0,160	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{SO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,3394	
$\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$	+0,414	
$\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,5180	
$\text{I}_{2(s)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{I}^{-}$	+0,535	
$\text{MnO}_4^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{MnO}_{2(s)} + 4\text{OH}^{-}$	+0,597	
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,769	
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$	+0,7991	
$\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96	
$\text{Br}_{2(l)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Br}^{-}$	+1,0775	
$2\text{IO}_3^{-} + 12\text{H}^{+} + 10\text{e}^{-} \rightarrow \text{I}_{2(s)} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,2093	
$\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,2288	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	
$\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	+1,3601	
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}_{(s)}$	+1,42	
$\text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,458	
$\text{ClO}^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cl}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	+1,46	
$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,5119	
$\text{Au}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}_{(s)}$	+1,68	
$\text{H}_2\text{O}_{2(l)} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77	
$\text{F}_{2(g)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{F}^{-}$	+2,890	+OXIDANTE

Pila baten potentzial estandarra kalkulatzeko erredukzio potentzialetik (taulka):

$$\varepsilon^0 = \varepsilon^0 \text{ (eskuin)} - \varepsilon^0 \text{ (ezker)}$$



$$\varepsilon^0 = \varepsilon^0 \text{ (katodo)} - \varepsilon^0 \text{ (anodo)}$$

Pila idatzita dagoen bezala

Pila espontaneoak izateko $\varepsilon^0 > 0$, beraz:

- ✓ $\varepsilon^0_{\text{erredukzio}} > 0$ – erreduzitzen da (katodoa), orduan oxidatzailea da eta E^0 baxuago duten konposatuak oxidatuko ditu.
- ✓ $\varepsilon^0_{\text{erredukzio}} < 0$ – oxidatzen da (anodoa), orduan joera erreduzitzailea du eta E^0 handiago duten konposatuak erreduzituko ditu.

Erdierreakzioak itzulgarriak dira – baldintzen arabera elektrodoak katodoa edo anodoa izan daitezke ($\varepsilon^0 \text{ (erred)} = -\varepsilon^0 \text{ (oxid)}$).

➤ I.E.E. Neurketaren Aplikazioak

- **Magnitude Termodinamikoen Determinazioa** (praktika EKF-1)

i.e.e. –ren neurketatik ➡

$$(\partial \Delta G / \partial T)_P = - \Delta S \quad \text{denez} \quad \text{➡}$$

$$(dG = VdP - SdT)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{➡}$$

$$\Delta G^0 = -(nF\varepsilon^0)$$

$$\Delta S^0 = nF \left(\frac{\partial \varepsilon^0}{\partial T} \right)$$

$$\Delta H^0 = - nF\varepsilon^0 + nFT \left(\frac{\partial \varepsilon^0}{\partial T} \right)_P$$

$$\left. \begin{array}{l} C_p = (\delta H / \delta T)_p \\ dH = TdS + VdP \end{array} \right\} \begin{array}{l} T(\partial S^0_i / \partial T)_P = C^0_{P,i} \\ \Delta S^0 = nF \left(\frac{\partial \varepsilon^0}{\partial T} \right)_P \end{array} \quad \text{➡}$$

$$\Delta C^0_P = nFT \left(\frac{\partial^2 \varepsilon^0}{\partial T^2} \right)_P$$

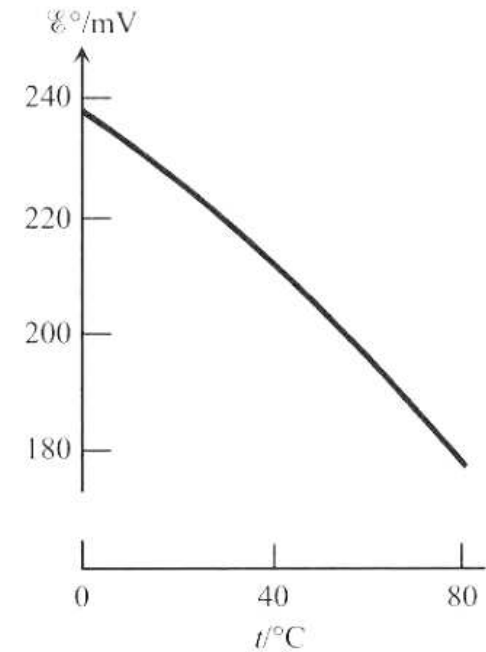
Zelan kalkulatu dira ε° -ren deribatuak T-rekiko?

- ε° neurtzen dira T desberdinetan
- balioak doitu egiten dira Taylor-ren serie trunkatu bat jarraituz

$$\varepsilon^\circ = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + d(T - T_0)^3$$

a, b, c, d \equiv kteak (doiketa).

$T_0 \equiv$ normalena inguruneko T



• Oreka Konstantearen Determinazioa

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^\circ &= -nF\varepsilon^\circ \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K \end{aligned} \right\}$$



$$\ln K = nF \frac{\varepsilon^\circ}{RT}$$

$K^\circ \equiv$ redox, disolbagarritasun, disoziazio-konstantea,....

- Aktibitate-Koefizientearen Determinazioa**

Pilaren i.e.e. = f(a_i disoluzioaren ioiak.)

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{v_i}] \quad \xrightarrow{\varepsilon \text{ neurtuz}} \quad \gamma_i$$

Adibidea: Pt | H₂(g) | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag | Pt

Erreakzio osoa: 2AgCl (s) + H₂ (g) ↔ 2Ag(s) + 2H⁺ (aq) + 2Cl⁻ (aq)

$$\text{Nernst-en ekuazioa: } \varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{H}^+)]^2 [a(\text{Cl}^-)]^2 [a(\text{Ag})]^2}{[a(\text{AgCl})]^2 a(\text{H}_2)}$$

$$(a_+)^{v_+} (a_-)^{v_-} = a_i = (v_{\pm} \gamma_i m_i / m^{\circ})^{v_{\pm}}$$

$$\text{ordezkatzuz, } \varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{((\gamma_i m / m^{\circ})^2)^2}{P(\text{H}_2) / P^{\circ}}$$

m ≡ HCl-ren molalitate estekiometrikoa

γ_i ≡ aktibitate-koefiziente estekiometrikoa

m[°] ≡ 1 mol /kg


P(H₂) ≡ H₂ (g)-ren presioa

P[°] ≡ 1 bar

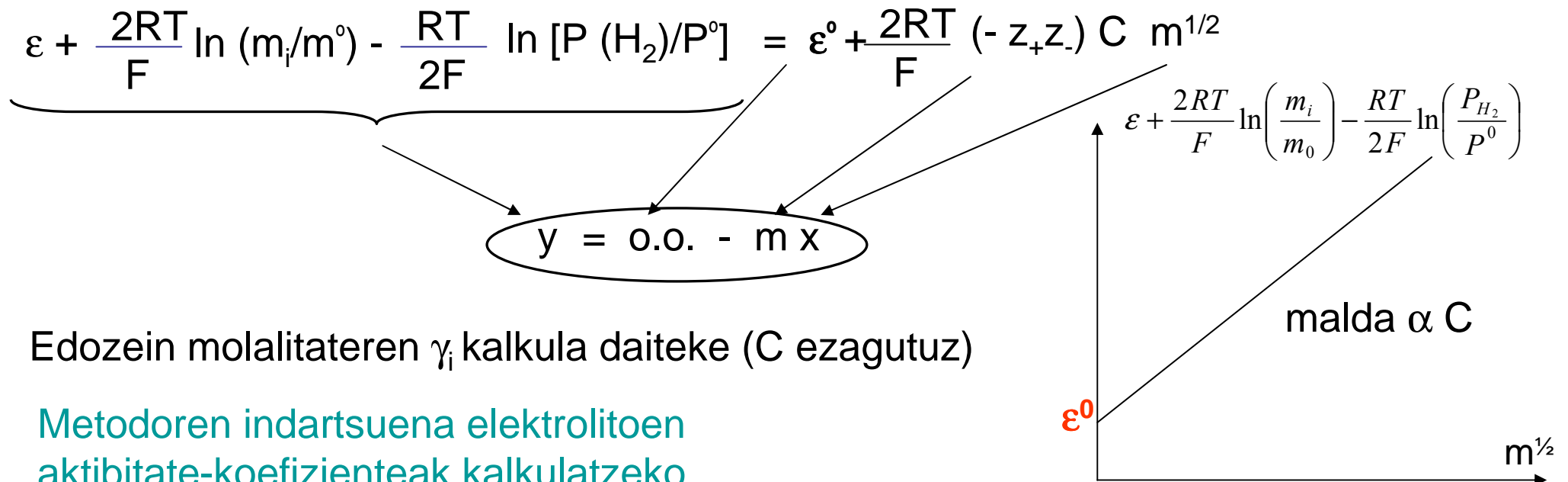
ε[°] ≡ i.e.e. estandarra

$$\varepsilon + \frac{2RT}{F} \ln (m_i/m^\circ) - \frac{RT}{2F} \ln [P (H_2)/P^\circ] = \varepsilon^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_i$$

Molalitate baxuentzat, bikote-ionikoren eragina oso txikia da


 $\gamma_i \equiv \gamma_{\pm} \rightarrow \text{Debye-Huckel. Muga legea} \rightarrow \ln \gamma_{\pm} = - z_+ z_- C m^{1/2}$

(Disoluzio oso diluituak, $Im < 0.01 \text{ mol/kg}$)
(Elektrolito 1:1 $\rightarrow Im = m$)



Edozein molaliteren γ_i kalkula daiteke (C ezagutuz)

Metodoren indartsuena elektrolitoen
aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko

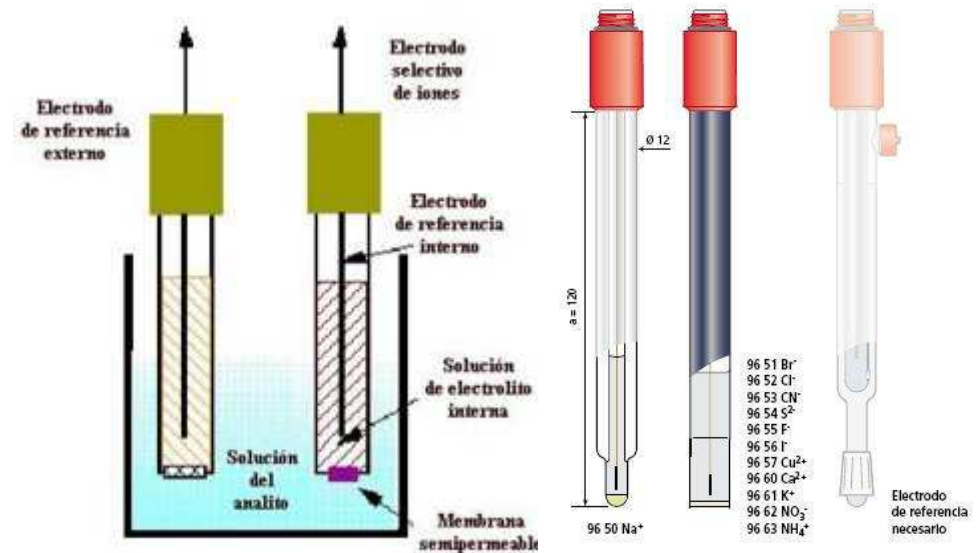
Edo errepresentario linealarik gabe eta suposatuz $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\gamma_{\pm} m_i)^4 \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} m_i)$$

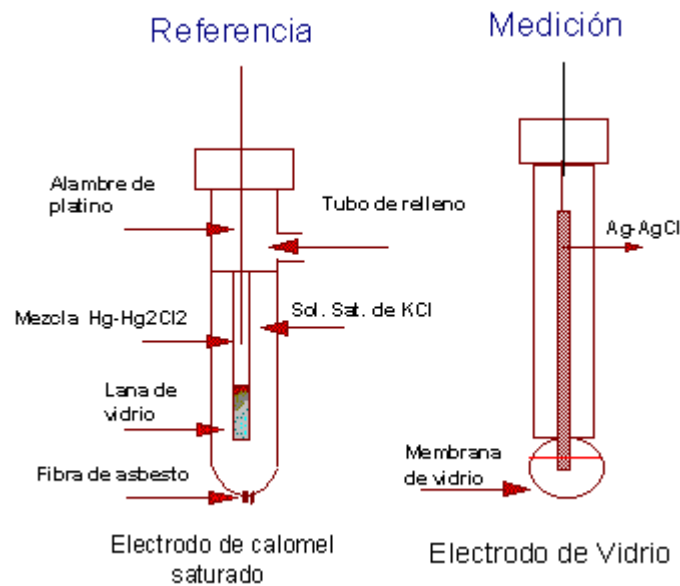
$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\varepsilon^0 - \varepsilon}{2RT/F} - \ln m_i$$

• pH-ren Neurketa

H^+ -ekiko itzulgarria den zelula bat muntatu eta ε neurtu, beira-elektrodoa erabiliz
Elektrodo hori mintz-elektrodo ioi hautatzailea; X espezie ioniko (ad. H^+) soil batekiko iragazkorra dena.



$$\Delta\Phi(\text{mintz-dis.}) = f(\text{ioi espezifiko baten aktibitatea})$$



X disoluzio problematan sartzen da
beste erreferentzia elektrodoarekin
(Kalomel-elektrodoa)

Aplikazioa : pH-ren neurketak
(X disoluzioarena)

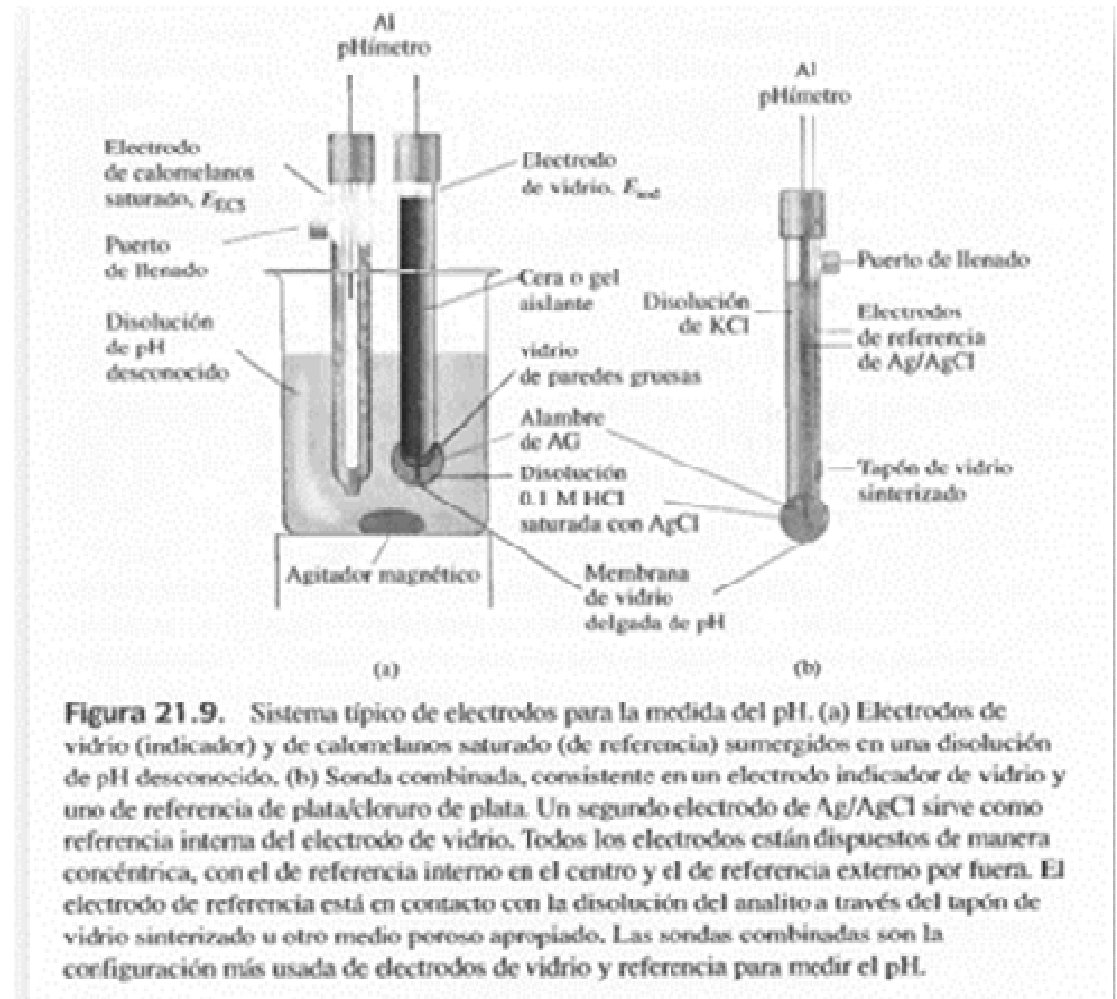
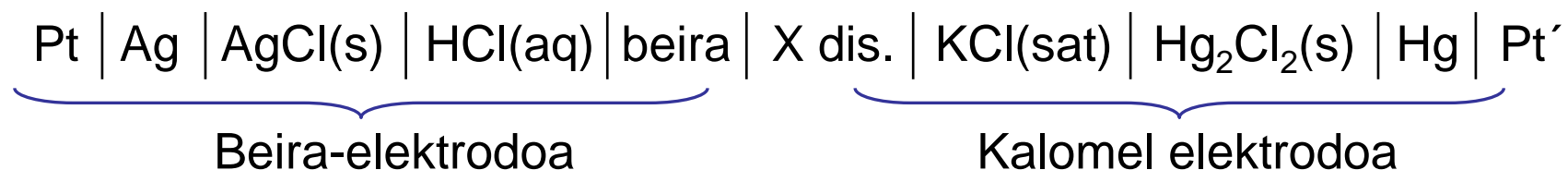
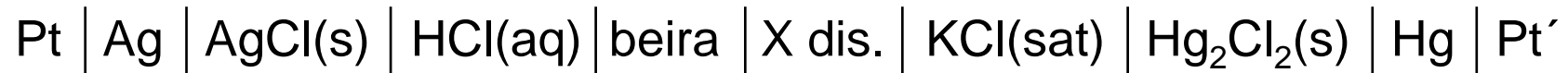


Figura 21.9. Sistema típico de electrodos para la medida del pH. (a) Electrodos de vidrio (indicador) y de calomelanos saturado (de referencia) sumergidos en una disolución de pH desconocido, (b) Sonda combinada, consistente en un electrodo indicador de vidrio y uno de referencia de plata/cloruro de plata. Un segundo electrodo de Ag/AgCl sirve como referencia interna del electrodo de vidrio. Todos los electrodos están dispuestos de manera concéntrica, con el de referencia interno en el centro y el de referencia externo por fuera. El electrodo de referencia está en contacto con la disolución del analito a través del tapón de vidrio sinterizado u otro medio poroso apropiado. Las sondas combinadas son la configuración más usada de electrodos de vidrio y referencia para medir el pH.



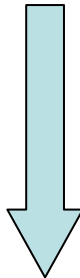


Elektrodoa erabili baino lehen uretan sartu, beiraren azaleko katioiak uretarantz mugitu eta uraren H^+ beiran ioien lekuetan jartzen dira

Elektrodoa X disoluzioan sartzean disoluzioko H^+ ioien eta beirako H^+ ioien arteko oreka

Beira eta disoluzioaren artean karga-transferentzia, potentziala diferentzia sortuz

$$\begin{aligned} \mu_j^\alpha - \mu_j^\beta &= (\Phi^\beta - \Phi^\alpha) Z_j F \\ \Phi(\text{X}) - \Phi(\text{beira}) &= [\mu^{\text{bei}}(\text{H}^+) - \mu^{\text{X}}(\text{H}^+)] / F = \varepsilon_{\text{X}} \\ \text{S disoluzio patroian sartzean} \\ \Phi(\text{S}) - \Phi(\text{beira}) &= [\mu^{\text{bei}}(\text{H}^+) - \mu^{\text{S}}(\text{H}^+)] / F = \varepsilon_{\text{S}} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \mu_j^\alpha - \mu_j^\beta &= (\Phi^\beta - \Phi^\alpha) Z_j F \\ \Phi(\text{X}) - \Phi(\text{beira}) &= [\mu^{\text{bei}}(\text{H}^+) - \mu^{\text{X}}(\text{H}^+)] / F = \varepsilon_{\text{X}} \\ \Phi(\text{S}) - \Phi(\text{beira}) &= [\mu^{\text{bei}}(\text{H}^+) - \mu^{\text{S}}(\text{H}^+)] / F = \varepsilon_{\text{S}} \end{aligned}} \right\} \begin{aligned} \Delta\Phi &= \varepsilon_{\text{X}} - \varepsilon_{\text{S}} = [\mu^{\text{S}}(\text{H}^+) - \mu^{\text{X}}(\text{H}^+)] / F \\ \mu\text{-aren ekuazioa log eta} \\ &\text{aktibitateen funtzioa ipiniz,} \end{aligned}$$



$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + (\varepsilon_{\text{X}} - \varepsilon_{\text{S}}) F (RT \ln 10)^{-1}$$

➤ Bateria eta Erregai Pilak

Zelula galvaniarren bidez energia elektrikoa lortzen da, baina ez da iraunkorra.

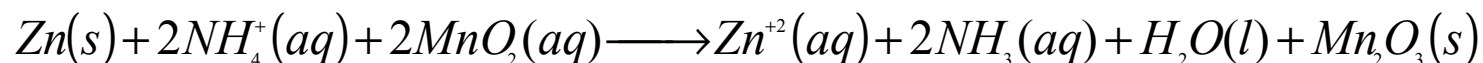
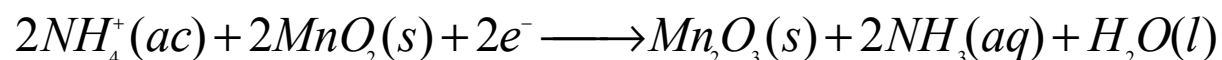
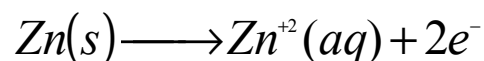
Bateriak – zelula elektrokimiko bat edo gehiago korrante elektrikoa lortzeko boltaia konstantepean (iraunkorrangoak eta “autosufizienteak”).



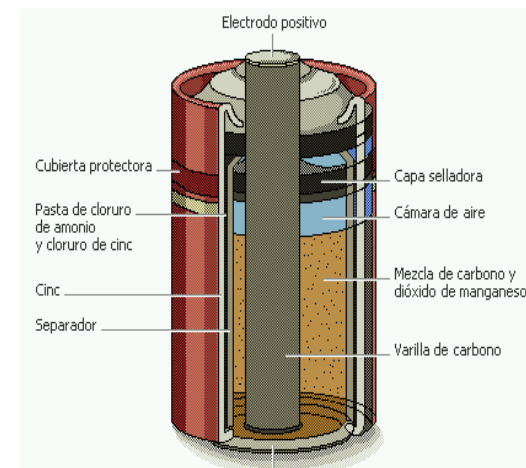
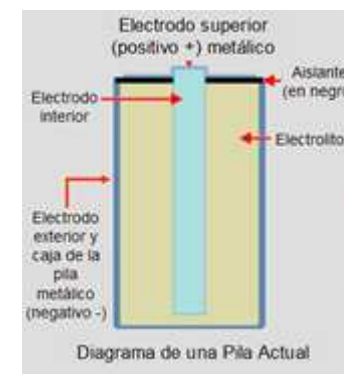
-Lehorra (Leclanché)

Arruntena (telebistak, irratiak, ..)

Boltaia ~ 1.5V.

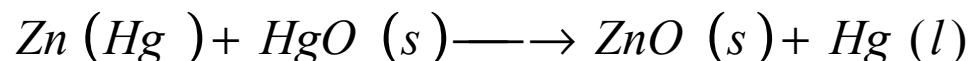
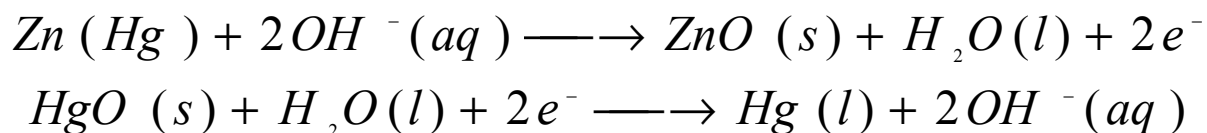


Alkalinoa – antzekoa baina basea (OH^{-}) erabiliz anodoan



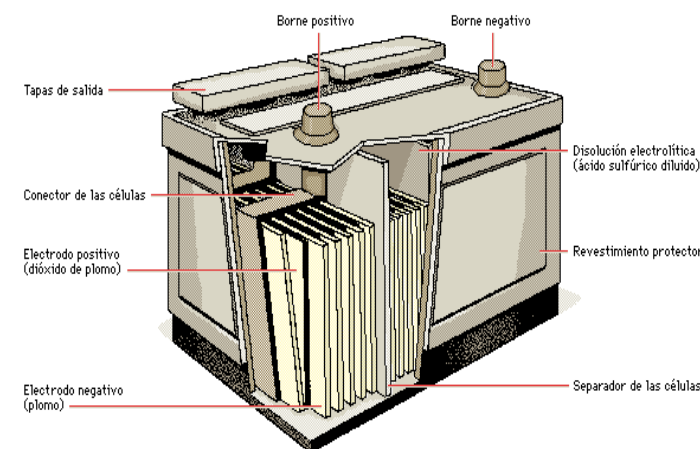
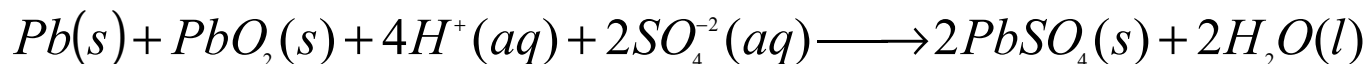
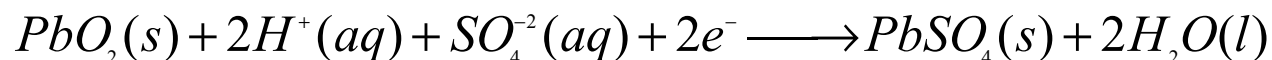
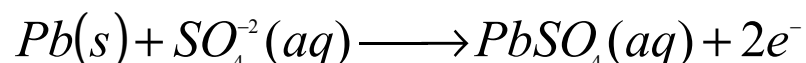
- Pila botoiak (Mercuriozkoak)

Medizinan eta Industria Elektronikotan
(Erlojuak, kalkulagailu,....)



Boltaia 1,35 V, iraunkorragoak baina Hg pozointsua eta kutsatzailea

- Berunezko akumuladorea



6 zelula serietan \rightarrow 12 V (elektrizitate handia denbora tarte laburrean)
Bateriek korrontea sortu oreka heldu arte, akumuladoreetan hasierako kontzentrazioak berreskura daitezke kanpoko elektrizitatea emanaz.

- Li Bateriak



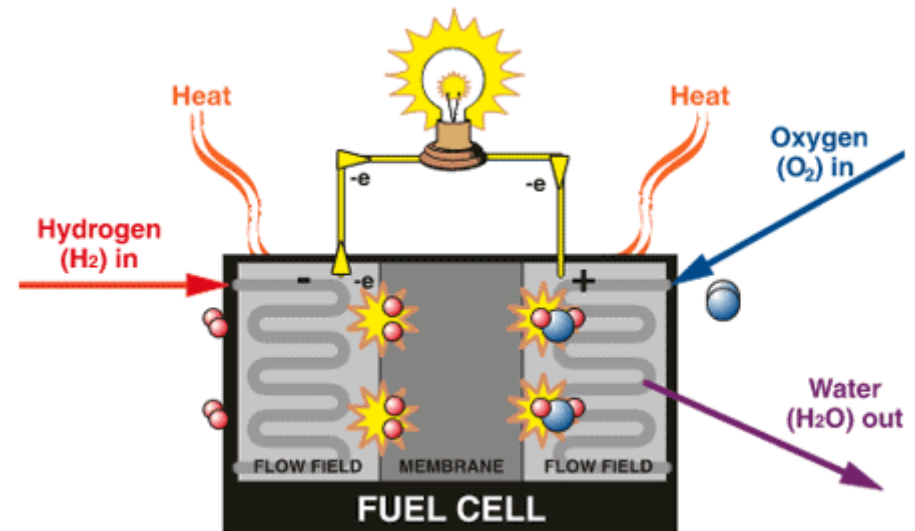
Egoera solidoan lan (orain arte elektrolito likido edo pasta)
Li anodoan (erredukzitzailea ahaltsua) eta katodoan oxido bat
edo beste metala

Biak lotzeko elektrolito solidoa (polimeroa)
Boltaia 3 V eta birkargatu ahal dira

- Erregai Pilak

Erregai fosilen alternatiba (ez oso
eraginkorra eta kutsatzailea)

Pila hauek etengabe kargatzen ari dira
eta korrante elektrikoa ematen dute
modu jarraian eta errendimendu onak

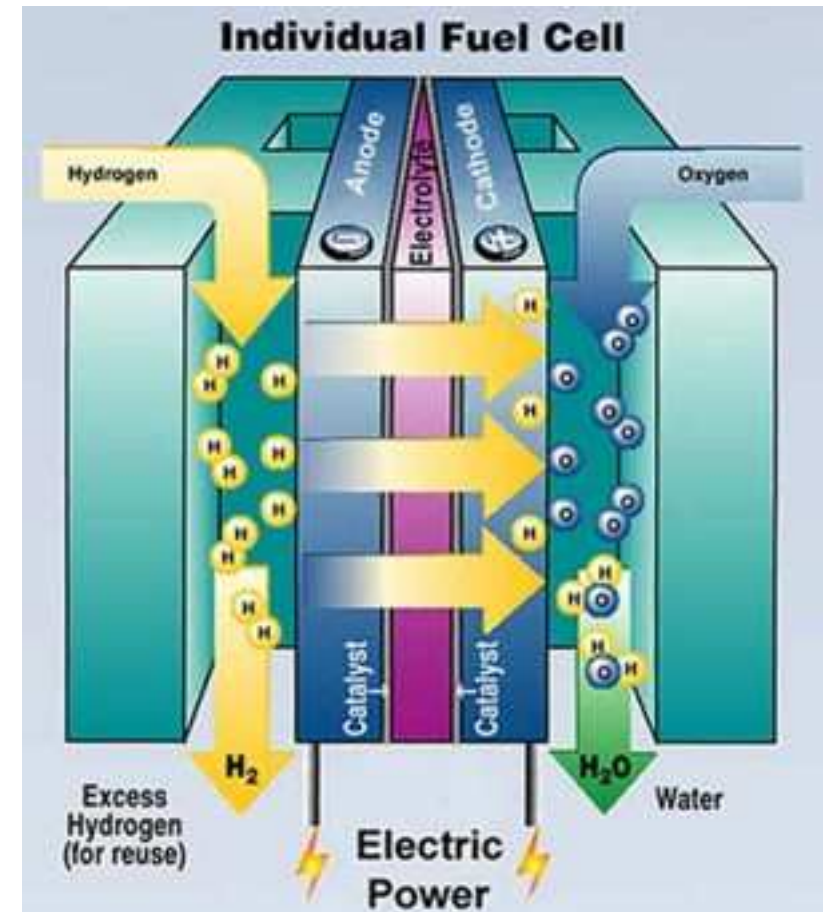
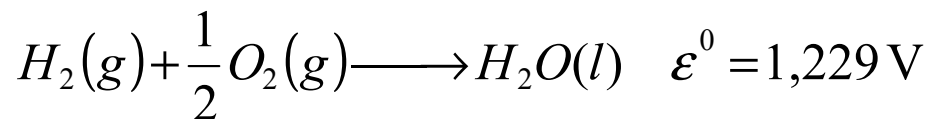
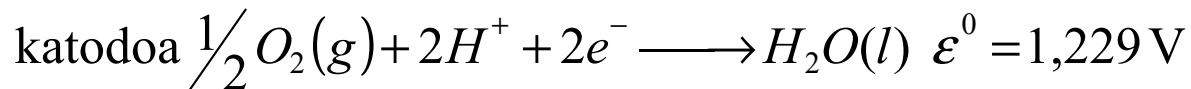
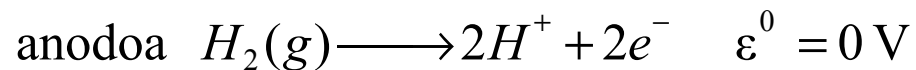


$H_2 - O_2$ Erregai Pila

Mintz ioi-hautatzailea (iragazkorra H^+)
murgilduta elektrolito solidoan

H^+ trukea \rightarrow korrante elektrikoa

Pt-ak katalizatzen du erreakzioa



Abantailak – Errendimendu ona eta produktua “garbia” (ura)

Desabantailak – H_2 gordetzea zaila eta arriskutsua. Pt oso garestia