TEKNIKA ELEKTROKIMIKOAK

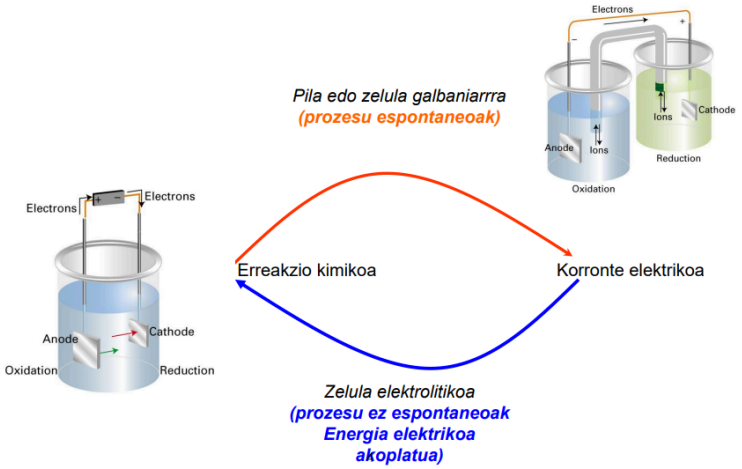
Erreakzio edo transfomazio kimikoak elektroi fluxu baten ondorio
Abantailak:

- ➢ Merkeak
- ➢ Oxidazio egoera batentzako espezifikoak
- ➢ Aktibitate koefizienteen informazioa.
- ➢ Funtzio termodinamikoak lortzeko bide azkarra(ΔG, ΔS, Keq…)

Teknika elektrokimikoak, zelula elektrokimikoetan gertatzen diren erreakzio elektrokimikoetan oinarritu→Erredox erreakzioak:

- ➢ Oxidazioa A → A+ + e- erreduktorea da, eta oxidatu egiten da
- ➢ Erredukzioa B + e- → B- oxidatzailea da, eta erreduzitu egiten da

ZELULA ELEKTROKIMIKOA

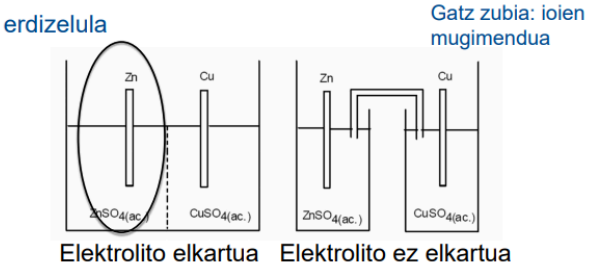


Zelula elektrolitikoak: Kanpoko energia elektriko iturri bati esker espontaneoki ematen ez den erreakzio kimiko bat sortzen da. Kanpoko IEE iturri bati konektaturik.

Pila galbaniarrak: Espontaneoki ematen den erreakzio kimiko baten ondorioz energia elektrikoa sortzen da

Oxidazioa→ elektroien galera. ANODOAN emango da.
Erredukzioa→elektroien irabazia. KATODOAN emango da.

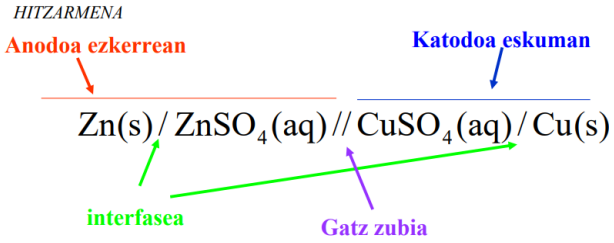
Zelula elektrokimiko baten Indar elektroeragilea (IEE): erredox prozezuaren ondorioz sortzen den korronte elektrikoa. Voltaia edo potentzial elektrikoa ere deitzen zaio.



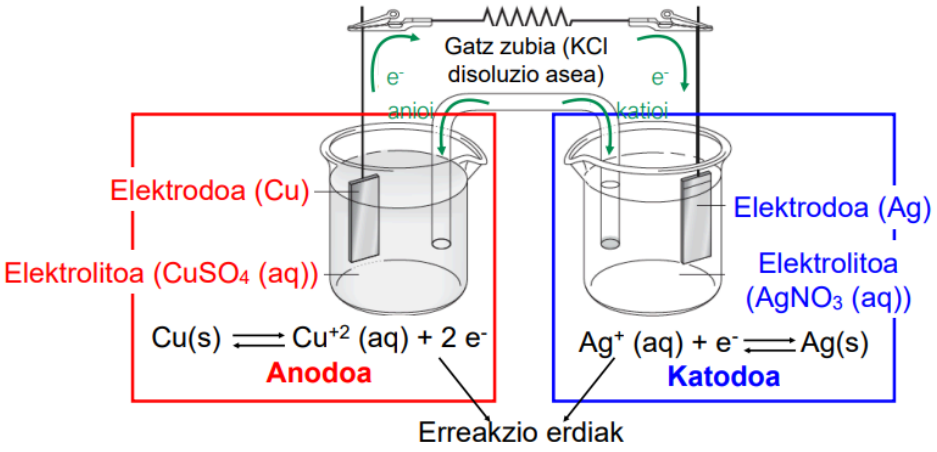
ZELULA BATEN DIAGRAMA ADIERAZTEKO HITZARMENA:

- faseen arteko muga (lerro bertikal 1)
- bi likido nahaskorren arteko muga (puntuen lerroa)
- gatz zubia (bi lerro bertikal)

elektrodoa$_{oxidazioa}$ | disoluzioa$_{oxidazioa}$ || disoluzioa$_{erredukzioa}$ |elektrodoa$_{erredukzioa}$



Semierreakzioak idatzi erredukzio eran.
Katodo (eskuma)-Anodo (ezkerra).



HITZARMENAK

ΔE = E (katodo) - E(anodo)

ΔE = E (erred) - E (oxid)

E= ERREDUKZIO POTENTZIALA

REDOX erreakzioa: $Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{+2}(aq) + 2\,Ag(s)$

Erreakzioaren ΔE-k ematen digu indarra elektroiak zirkuitoan zehar joateko

ERREDUKZIO POTENTZIAL ESTANDARRA

Elektrodo bakoitzak bateriaren indar elektroeragileare ekarpen bere ematen dio.

Ox / Red bikote baten potentzial estandarra pila bat eraikiz neurtu non bikote ezezaguna eskuinean kokatu (erredukzioa) katodo gisa H potentzial estandarra ezkerretan kokatuz.

Erreferentzia elektrodoa: H elektrodoa. Eº=0 balioa ematen zaio. H2/H+ elektrodoaren aurrean (erreferentzia) erreduzitzeko gaitasunaren berri ematen digu. Taulatuta daude.

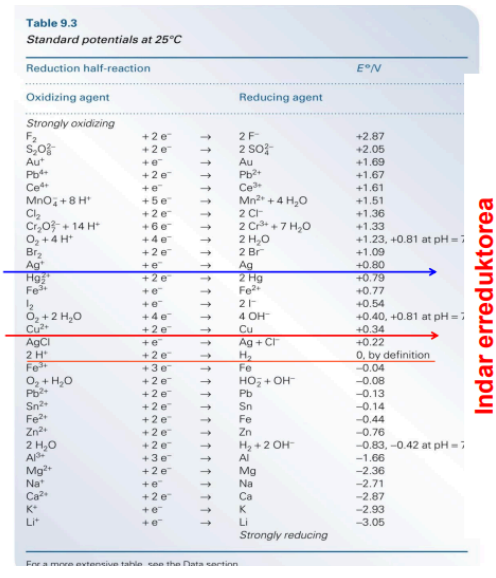


Table 9.3
Standard potentials at 25°C

Reduction half-reaction			E°/V
Oxidizing agent		Reducing agent	
Strongly oxidizing			
F_2	$+2\,e^-$ →	$2\,F^-$	+2.87
$S_2O_8^{2-}$	$+2\,e^-$ →	$2\,SO_4^{2-}$	+2.05
Au^+	$+e^-$ →	Au	+1.69
Pb^{4+}	$+2\,e^-$ →	Pb^{2+}	+1.67
Ce^{4+}	$+e^-$ →	Ce^{3+}	+1.61
$MnO_4^- + 8\,H^+$	$+5\,e^-$ →	$Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1.51
Cl_2	$+2\,e^-$ →	$2\,Cl^-$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+$	$+6\,e^-$ →	$2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1.33
$O_3 + 4\,H^+$	$+4\,e^-$ →	$2\,H_2O$	+1.23, +0.81 at pH = 7
Br_2	$+2\,e^-$ →	$2\,Br^-$	+1.09
Ag^+	$+e^-$ →	Ag	+0.80
Hg_2^{2+}	$+2\,e^-$ →	$2\,Hg$	+0.79
Fe^{3+}	$+e^-$ →	Fe^{2+}	+0.77
I_2	$+e^-$ →	$2\,I^-$	+0.54
$O_2 + 2\,H_2O$	$+4\,e^-$ →	$4\,OH^-$	+0.40, +0.81 at pH = 7
Cu^{2+}	$+2\,e^-$ →	Cu	+0.34
AgCl	$+e^-$ →	$Ag + Cl^-$	+0.22
$2\,H^+$	$+2\,e^-$ →	H_2	0, by definition
Fe^{3+}	$+3\,e^-$ →	Fe	−0.04
$O_2 + H_2O$	$+2\,e^-$ →	$HO_2^- + OH^-$	−0.08
Pb^{2+}	$+2\,e^-$ →	Pb	−0.13
Sn^{2+}	$+2\,e^-$ →	Sn	−0.14
Fe^{2+}	$+2\,e^-$ →	Fe	−0.44
Zn^{2+}	$+2\,e^-$ →	Zn	−0.76
$2\,H_2O$	$+2\,e^-$ →	$H_2 + 2\,OH^-$	−0.83, −0.42 at pH = 7
Al^{3+}	$+3\,e^-$ →	Al	−1.66
Mg^{2+}	$+2\,e^-$ →	Mg	−2.36
Na^+	$+e^-$ →	Na	−2.71
Ca^{2+}	$+2\,e^-$ →	Ca	−2.87
K^+	$+e^-$ →	K	−2.93
Li^+	$+e^-$ →	Li	−3.05
		Strongly reducing	

For a more extensive table, see the Data section.

Indar erreduktorea

$$E^0_{zelda} = E^0_{\substack{Eskuma \\ katodo}} - E^0_{\substack{Ezkerra \\ anodo}}$$

HITZARMENAK

ΔE =	E (katodo) -	E(anodo)	I.E.E. + Diagramako erreakzioa espontaneoa.
ΔE =	E (erred) -	E (oxid)	I.E.E. - Erreakzio espontaneoa alderantzizkoa

E= ERREDUKZIO POTENTZIALA

PILEN TERMODINAMIKA

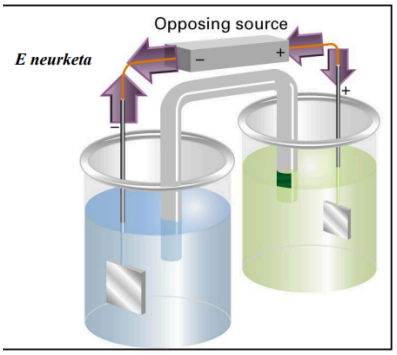
Korronte elektrikoa (A) $I = \frac{Q}{t}$

Elektroi fluxua→ lan elektrikoa.
Potentzial elektrikoa (Volt)-etan neurtzen da. $V = \frac{W}{q}$ $1\text{Voltio} = \frac{1\text{Julio}}{1\text{Coulombio}}$

Potentzial diferentzia edo boltaia.

$V_1 - V_2 = \Delta V$ edo ΔE Indar elektroeragilea (IEE). Korronte elektrikoa sortuko du.

G = H −T.S→ P eta T konstante→ AG = AH −T.AS
$AG = W_{elektroia}$.
Prosezu itzulgarriak, P eta T konstante.



$$A + \nu e^- \rightarrow B$$

$$\Delta G = -\nu.F.E$$

F=96485 C/mol Faraday ktea

ΔG	E	Erreakzioa
<0	>0	Itzulgarria
>0	<0	Ez itzulgarria
=0	=0	orek

Adibidea: Daniell pila E= 1´103 V → ΔG= -212´850 J

$$Cu^{2+}(aq) + Zn^0(s) \underset{1Q}{\Leftrightarrow} Cu^0(s) + Zn^{2+}(aq)$$

Nerst-en ekuazioa

$$E = E^0 - \frac{R.T}{\nu.F} \ln\left[\prod_i c_i^{\nu_i}\right] \qquad E^0 = -\frac{\Delta G^0}{\nu.F}$$

E-ren kalkuluan ez da estekiometria kontutan hartzen, ez dira magnitude extensibioak.
Orekan:

$$\ln K = \frac{\nu.F.E^0}{R.T}$$

E^0	K	Oreka
>0	>1	Produktuak sortu
<0	<1	Erreaktiboak sortu

R: gas kte 8.314 J/K mol
F: Faraday

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}$$

$$E_{pila} = E^o_{pila} - \frac{0.059}{n} \log Q$$

Q, erreakzio kozientea
RT/F (25ºC-tan)
ln ordez log

POTENTZIOMETRIA

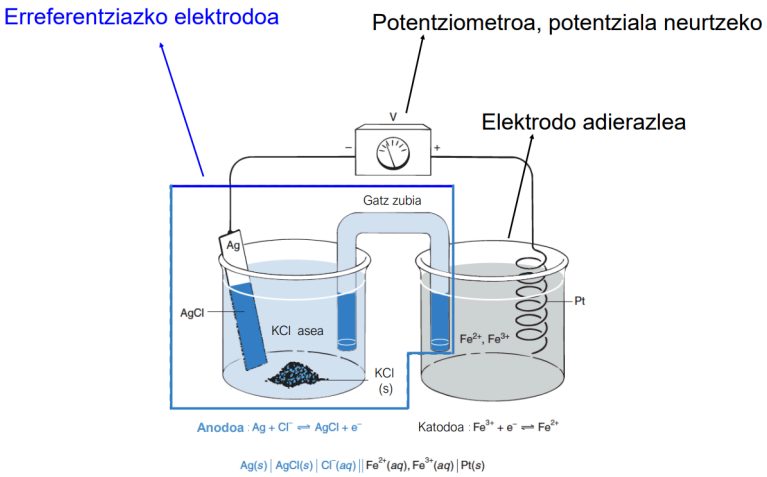
Zelula elektrokimiko batean potentziala neurtzean oinarritu.

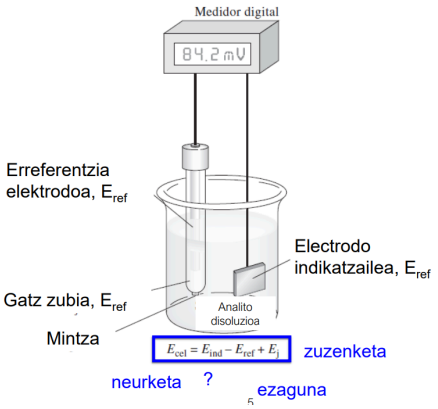
Erabilerak:

- Balorazioen azken puntuaren determinazioa.
- Ioien kontzentrazio selektiboki neurtzea.
- Oreka konstanteen determinazioa.

Abantailak:

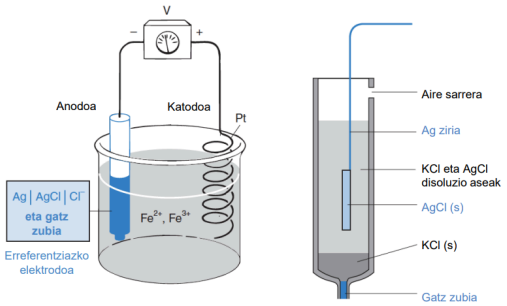
- Interferentziarik ez, merkeak eta fidagarriak.
- Metodo hauek beste metodo batzuk ordezkatzen ari dira.

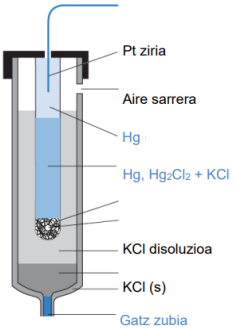




ERREFERENTZIA ELEKTRODOA

Zilar-Zilar Kloruro Elektrodoa:	Kalomelanos elektrodoa
Ag | AgCl (saturatua), KCl (xM) ||	**Hg | Hg_2Cl_2 (solido), KCl (xM) ||**





ELEKTRODO ADIERAZLEAK

Metalezkoak: erredox erreakzioa

a) Katioientzako lehenengo motako elektrodoak

Metalezko elektrodoa orekan bere katioiarekin

$M^{n+} + ne^- \rightarrow M\ (s)$

pX bezela adierazten da askotan.

$$E_{ind}(katioia)=E^0-(0.059/n)pX$$

• Ez dira oso selektiboak: Ag, Cu, Hg, Pb, Cd, Zn, Bi, Tl (kontuz ibili selektibotasunarekin)
Ez dira katioentzako lehengo motako elektrodoak: Fe, Ni, Co, W, Cr (arazoak, ez dira selektiboak edo erreproduzigarriak).

b) Anioientzako bigarren motako elektrodoak

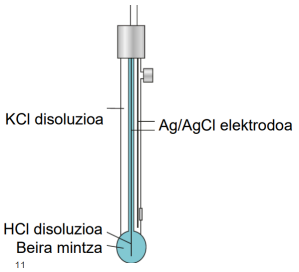
Elektrodoaren metalari dagokion katioiarekin konplexuak edo prezipitatu disolbagaitzak osatzen dituen anioiari erantzuten dio.
Horretarako, disoluzioa gatz disolbagaitzarekin asetzea nahikoa da.

$MX(s) + ne^- \rightarrow M(s) + X^{n-}$

$$E_{ind}(anioia)=E^0+(0.059/n)pA$$

Mintz elektrodoak, Elektrodo ioi selektiboak (ISE)

• Mintz baten bi aldetako disoluzioen potentziala neurtu
• Ioi desberdinekiko sentikorrak diren mintzak daude
• Mintza beirazkoa, likidoa, polimerikoa izan daiteke



PH neurtzeko beira elektrodoa.

Abantailak:

- Erantzun lineala kontzentrazio tarte zabal batean lortzen da.
- Lagin koloredunekin edo lohiekin lan egin daiteke.
- Normalean neurketa arinak, disoluzio oso diluituekin izan ezik.
- Merkea eta eramangarria.
- Metodo ez suntsitzailea.

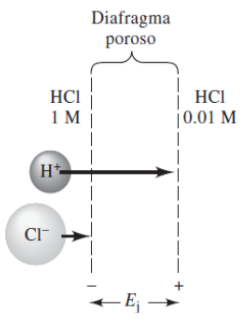
Desabantailak:

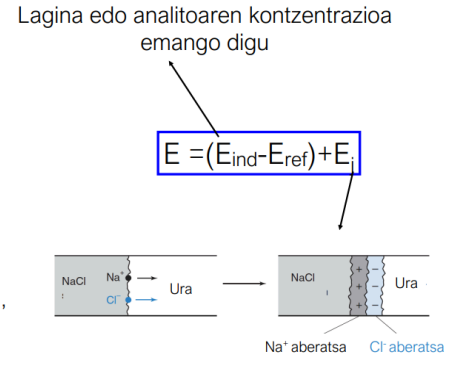
- Interferentziak
- Maiz kalibratu beharra.
- Ultra-aztarnak determinatzeko ez dute balio. >10–5M kontzentrazioak soilik.
- Ioi askorentzat ez da elektrodo selektiborik izaten.

LOTURA LOKIDOA

Lotura likidoaren irudikapen eskematikoa, sortzen duen potentziala.
Ej ioien mugikortasunaren desberditasunaren araberakoa.

HCl(1M)|HCl(0.01M)





ERABILERAK
Ekuazio hitzarmena

$$E_{zelula}=(E_{ind}-E_{ref})+E_j$$

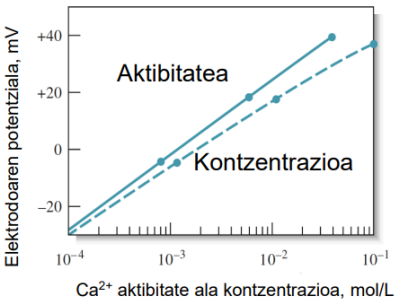
MATHS

$$E_{ind}(katioi)=L-(0.059/n)pX \qquad E_{zelula}(katioi)=K-(0.059/n)pX$$

$$E_{ind}(anioi)=L+(0.059/n)pA \qquad E_{zelula}(anioi)=K+(0.059/n)pA$$

$$K=(E_j-E_{ref})+L$$

Potentziometria zuzena
A) KONTZENTRAZIO EZAGUNEKO PATROI BATEN DISOLUZIOEKIN KONPARATUZ.
Suposaketa: Ej konstantea da. Kontzentrazioak aktibitateen ordez
B) KALIBRAZIO KURBA ENPIRIKOA



C) ADIZIO ESTANDARRA: patroi baten bolumen ezaguna gehitzen zaio laginari eta E patroia gehitu baino lehen eta ondoren neurtzen da. Ej konstante mantentzen dela onartu.

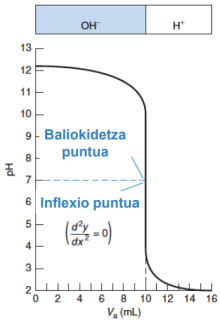
Balorazio potentziometrikoa

- ➢ Azido-base balorazio potentziometrikoa.
- ➢ Azido-base neutralizazio baten ondorioz ur disoluzio baten pH-a.

GORORATU

- Neutroa, azido eta base sendoen arteko balorazioan.
- Basikoa, azido ahulen balorazioan.
- Azidoa, base ahulen balorazioan

Espezie baten kontzentrazioa balorazio kimiko batean zehar potentziometro batez jarraitzen da, baliokidetza puntua zehaztasunez adieraziz.



Azido-Base balorazio potentziometrikoa

Potentzialaren aldaketa neurtzen da.

Honek aldaketa handia jasaten du erreakzio kimiko baten ondorioz.

$$HA + H_2O \longleftrightarrow A^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

AZIDOTASUN KONSTANTEEN DETERMINAZIOA

Baliokidetza puntura iristeko behar dugun bolumena→ Ve.

Gehitutako bolumena= Ve/2→erdibaliokidetza puntuan eta ondorengoa beteko da:

$$HA + H_2O \longleftrightarrow A^- + H_3O^+$$

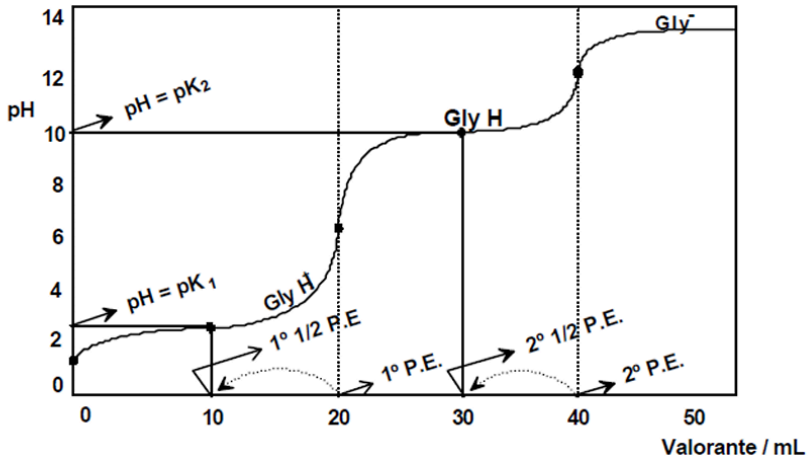
$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$[A^-] = [HA]$$

$$pK_a = pH$$

$$NH_3^+ - CH_2 - COOH \xleftrightarrow{K_{a1}} NH_3^+ - CH_2 - COO^- + H^+$$

$$NH_3^+ - CH_2COO^- \xleftrightarrow{K_{a2}} NH_2 - CH_2 - COO^- + H^+$$



KONDUKTIMETRIA

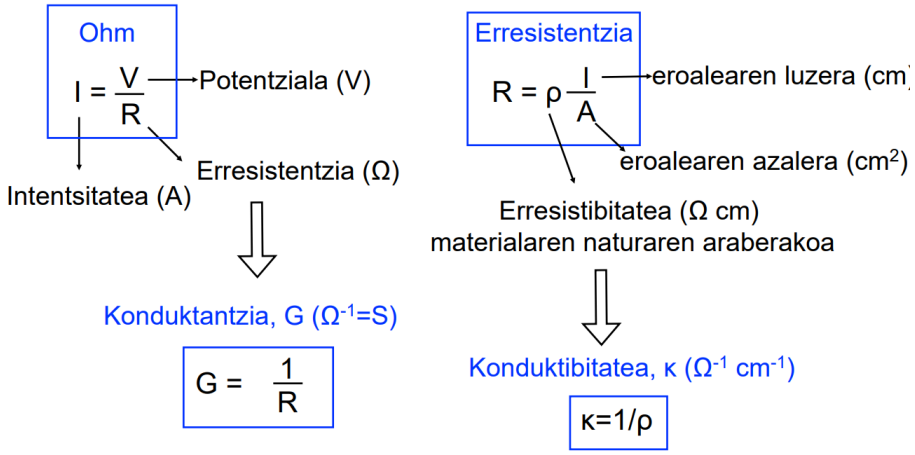
Eroankortasun elektrikoa garraio fenomeno bat da, karga elektrikoa sisteman zehar mugitzen delarik.

Korronte elektrikoa, material eroaletik pasatzen den kargaren emaria da.

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

$$[\text{ampere}] = [\text{coulomb/sec}]$$

Disoluzioek, eroaleek bezala, Ohm-en legea betetzen dute:

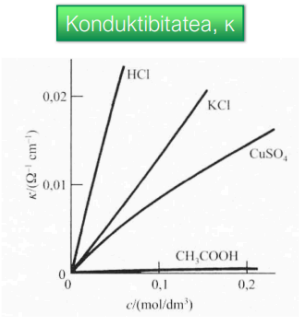


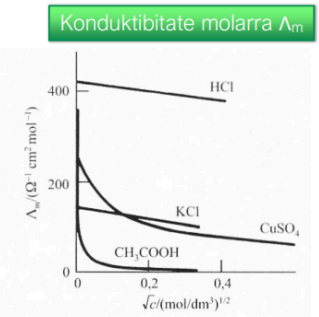
Elektronikoki erresistentzia (R) edo bere alderantzizkoa (G) neurtzean datza.

$\frac{I}{A}$ konstantea da.

Ioi mugikortasuna→disolbatzaile arabera aldatu (taula) eta tamainaren arabera:

- ➢ Tamaina: geroz eta handiagoa→ konduktibitate handiagoa.
  Hau disolbatzaileek solbatazio geruza bat sortzen dute, molekula txikientzako sendoagoa dena eta honek konduktibitatea murrizten du.
  - Salbuespenak: H^+ eta OH^- → beste mekanismo bat erabili mugitzeko: H zubiak erabili kateak osatzeko, lotura aldaketen bidez mugitu.





Kontzentrazioa handitu→konduktibitate handitu: partikula gehiago korrontea eramaten.

Konduktibitate molarra= $\frac{konduktibitatea}{kontzentrazioa}$ $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$

Konduktibitate molarra era ezberdinean aldatzen da kontzentrazioaren arabera:

- **Menpekotasun ahula**: (c handitzean oso gutxi txikitu) → **Elektrolito sendoak**
  Elektrolito sendoen disoluzioetan [] baxuetan neurketa asko egin ondoren, Kohlrausch -ek (XIX. mendean) erakutsi zuen:

  $\Lambda_m = \Lambda_m^o - A \cdot c^{1/2}$

  A=Elektrolitoaren estekiometria (batez ere) eta naturaren araberako konstantea.
  A_m°=konduktibitate molarra diluzio infinituan (edo muga).
- **Menpekotasun handia** (c handitzean oso bortizki jaitsi) → **Elektrolito ahulak:**
  Diluzio infinituan: ioiaren mugikortasuna bakarrik ioi-disolbatzaile elkarrekintzaren menpe dago, eta ez kontraioiaren naturaren menpe.
  Kohlrausch-en ioien migrazio independienteen legea:

  $\Lambda_m^0 = \sum \nu_+ \lambda_+^0 + \sum \nu_- \lambda_-^0$ Honi esker, elektrolito ahulen Λm^o kalkula dezakegu.

Zinetika: erreakzio kimiko batean zehar ioien kontzentrazioen aldaketa jarraitzeko, hau da abiadura jarraitzeko.
Oreka ionikoaren konstanteak: azido ahulen disoziazio konstanteak, disolbagarritasun konstanteak, bikote ionikoen elkartze konstanteak.
Balorazioak: κ neurketaren bidez balorazio baten baliokidetza puntua determinatzeko.
κ vs V(ml) maldaren aldaketak behatzen dira balorazio konduktimetrikoetan.

Disolbagarritasun konstantea, Ksp

$K_{sp} = [Pb^{+2}][SO_4^{-2}] = c^2$

$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ Hurbilketa: Disoluzio diluituetan→ $\Lambda_m \simeq \Lambda^o_m$

K=$\frac{I}{p}$→ R=p$\frac{1}{A}$

Azidotasun konstantea, Ka

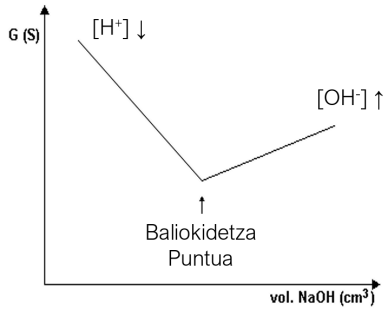
$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

Azido batzuk disoziatzen dira= Alfa.

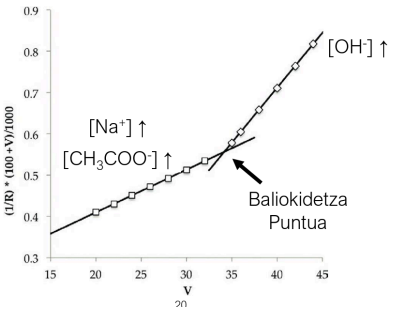
- Elektrolito sendoa→ Alfa=1→ guztiz disoziatu.

Balorazioak: κ neurketaren bidez balorazio baten baliokidetza puntua determinatzeko.

ELEKTROLITO SENDOAK $HCl + NaOH \Leftrightarrow H_2O + NaCl$



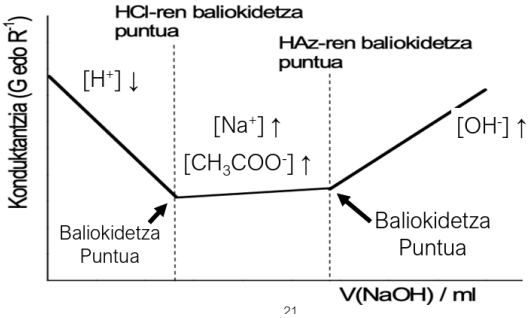
ELEKTROLITO AHULAK $CH_3COOH + NaOH \Leftrightarrow H_2O + CH_3COONa$



ELEKTROLITO SENDOA ETA AHULA NAHASTEA

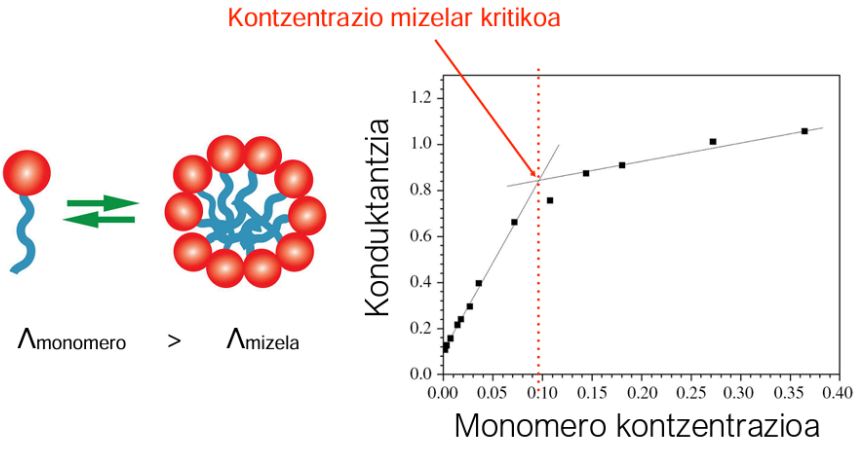
$HCl+NaOH \Leftrightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

$CH_3COOH+NaOH \Leftrightarrow H_2O + CH_3COO^- + Na^+$



Kontzentrazio mizelar kritikoa

Sendagai gehienak ez dira uretan disolbagarriak



Disolbatzaile organikoa→ mizela alderantzikoa.
Buru gorria: urzalea=hidrofiloa.
Buztana: hidrofoboa.
Kontzentrazio mizelar kritikoa→ mizelak eratzeko disoluzio kontzentrazio minimoa.
Mizelak ez daudenean→ monomeroak. Hauen konduktantzia handia da.
Mizelak eratzen direnean malda aldaketa→kontzentrazio mizelar kritikoa

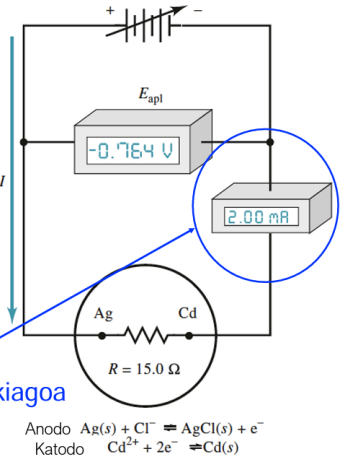
BOLTAMETRIA

Zelula elektrokimiko bati potentzial diferentzia bat aplikatzean zelula honek intentsitate bat aurkeztuko du.
Intentsitate honen analisia→ boltametriaren analisia.
Korronte bat zelulan izanda ikusiko dugu ez duela Nerst ekuazioa burutuko.

Ohm-en legea: E=IR

Korrontea (A) Erresistentzia (Ω)

IR erorketa $E_{aplikatua} = E_{zelda} - IR$



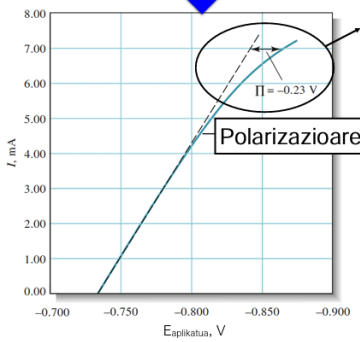
Sortzen den korrontea, aplikatutakoa baino txikiagoa

Anodo $Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^-$
Katodo $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$

Polarizazioa

$E_{aplikatua} = E_{zelda} - IR$

$I=(E_{zelda}-E_{aplikatua}/R)$??????



Polarizazioa

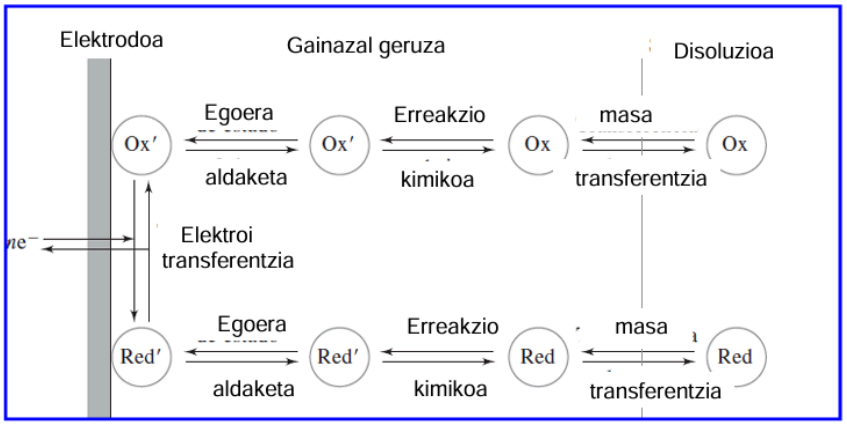
∏: gainboltaia

Polarizazioaren hasiera

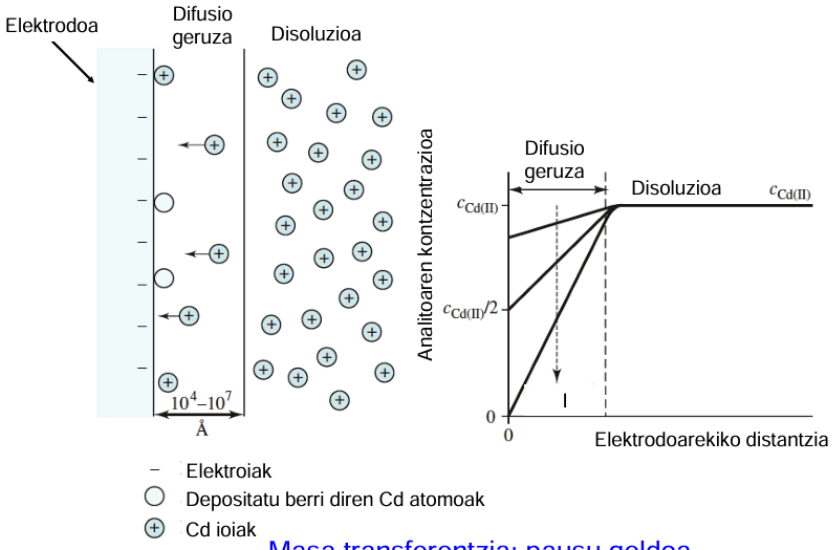
$E_{aplikatua} = E_{zelda} - IR - \prod$

E_{aplik} oso altua → erredox erreakzioa ezin da hain azkar gertatu. Erreakzio gehiago gertatu.
E_{aplik} baxua→ azkarrago. Ez dira hainbeste erreakzio gertatzen.

- ***Masa transferentzia=difusioa:*** kontzentrazio polarizazioa
- ***Erreakzioa bitartekoen bidez:*** erreakzio polarizazioa
- ***Adsorzio eta desorzioa:*** adsorzio polarizazioa
- ***Karga transferentzia:*** karga transferentzia polarizazioa



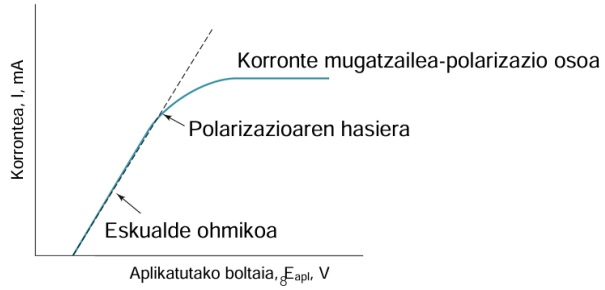
Kontzentrazio polarizazioa



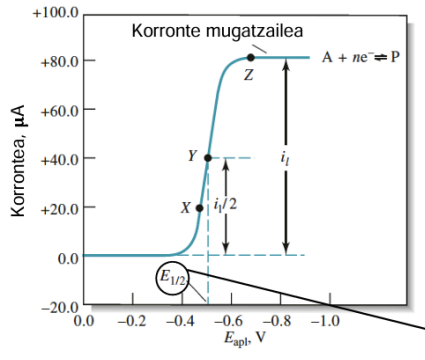
Masa transferentzia: pausu geldoa

Katioiak anioira polikiago mugitu. Batzuetan ez katioi nahikoa→erredox erreazkio geldoagoa

Boltametria: zelula elektrokimiko batek sortzen duen korrontearen neurketan oinarritu, potentzial diferentzial bat aplikatzen zaionean elektrodo polarizatu baldintzetan. Erlektrodoaren polarizazioa ziurtatzeko dimentsio oso txikiak dituzte.



Potentzial altua behar dugu→ erreakzio gertatzen dela ziurtatzeko→elektrodo polarizatua:

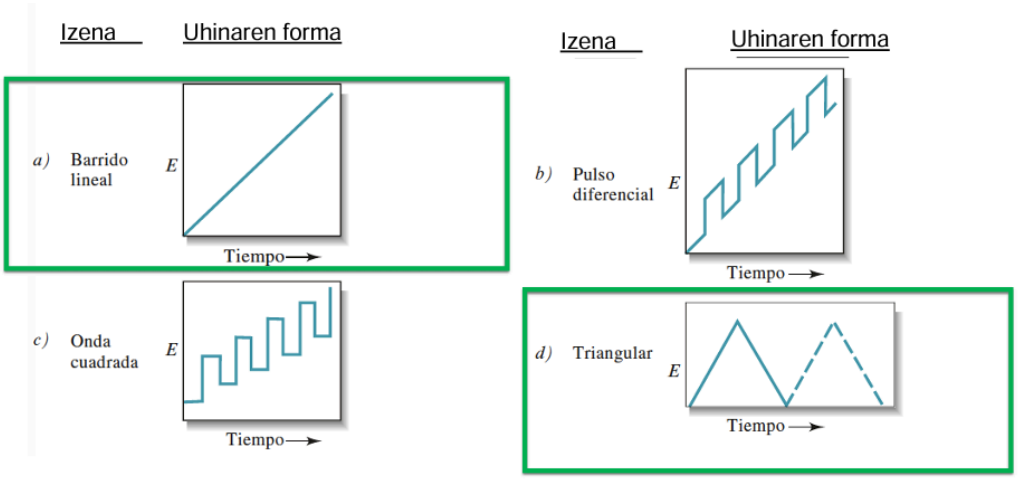


$i_l = k c_A$ **ANALISI KUANTITATIBO**

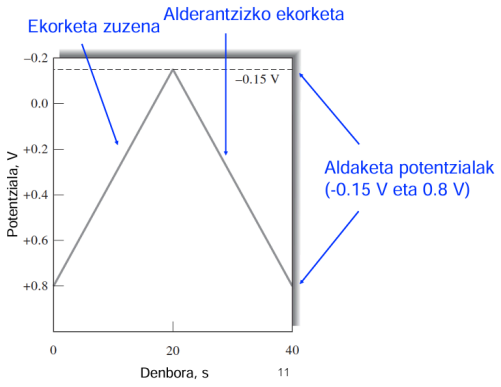
HITZARMENA:
korronte katodikoak (erredukzioa) > 0
korronte anodikoak (oxidazio) < 0

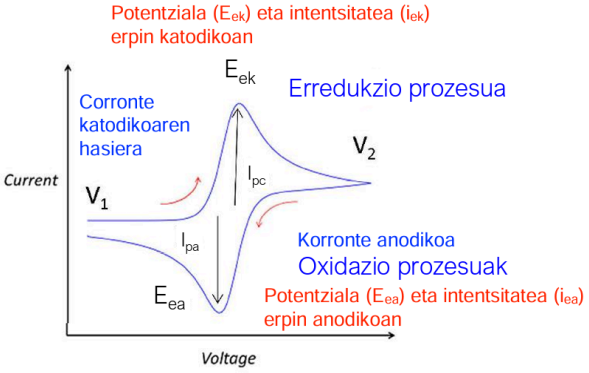
Konposatuak identifikatzeko.
ANALISI KUALITATIBO

Potentziala handitu→ intentsitatea handitu→ erreakzioa gertatu



BOLTAMETRIA ZIKLIKOA





APLIKAZIOAK

- ➢ Sintesi elektrokimikoa
- ➢ Kontzentrazioen determinazioa
- ➢ Erredox prozesuen karakterizazioa
- ➢ Mekanismoen azterketa