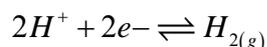


Convenios de potenciales de electrodo

Convenio IUPAC de potenciales de electrodo (similar al europeo)

1^{er} Punto del convenio

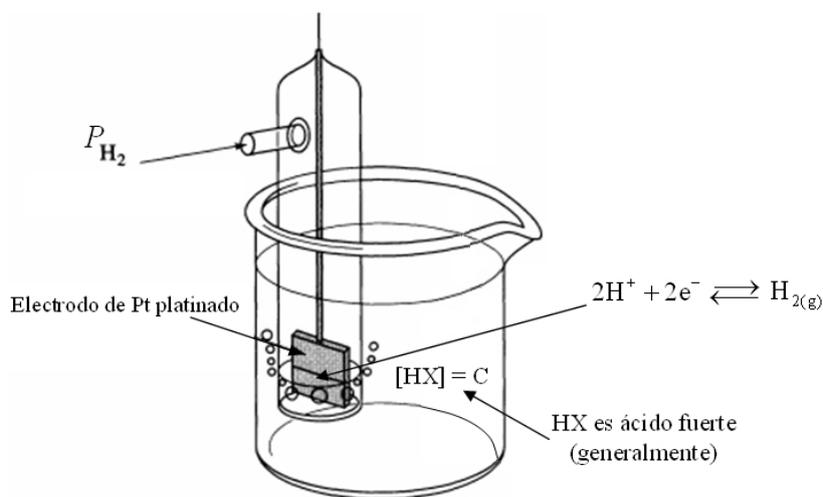
El Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH) tiene un potencial de electrodo de 0.0 V. Es un electrodo en condiciones estándar (condiciones ideales). El equilibrio electroquímico asociado a este electrodo es:



Y de acuerdo a la ley de Nerst y en condiciones ideales:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H^+/H_{2(g)}}^0 + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

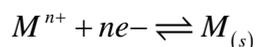
donde $\varepsilon = \varepsilon_{EEH} = \varepsilon_{H^+/H_{2(g)}}^0 = 0.0 \text{ V}$



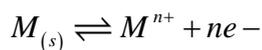
Representación esquemática del electrodo de hidrógeno
(éste no es el estándar, sino el que realmente puede construirse)

2^{do} Punto del convenio

Los potenciales de electrodo se definen como potenciales de reducción. Esto significa que no importa si a la interfase se asocia el equilibrio electroquímico escrito en el sentido de la reducción:



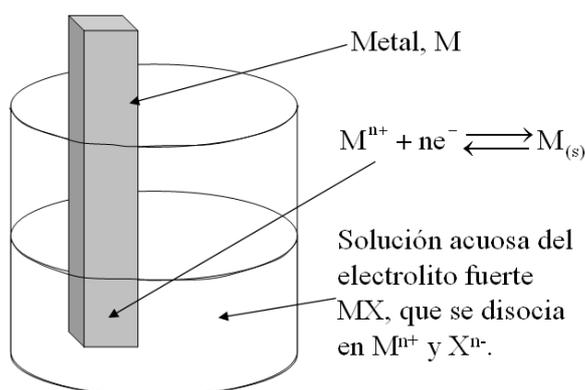
o escrito en el sentido de la oxidación:



la ley de Nernst se escribe siempre igual:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

Ni el potencial del electrodo ni el potencial estándar del par redox cambian de signo en este convenio.



Representación esquemática del equilibrio redox en un electrodo

3^{er} Punto del convenio

Siendo una celda un arreglo de dos electrodos, a la derecha de la celda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de reducción y a la izquierda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de oxidación. La diferencia de potencial asociada a la celda cuando no pasa corriente, muchas veces es llamada fuerza electromotriz o *fem*, o también diferencia de potencial de celda ($\Delta\varepsilon_{\text{celda}}$) y es:

$$fem = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2} - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1} = \varepsilon_{redn} - \varepsilon_{oxdn}$$

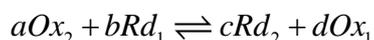
donde

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 + \frac{2.303RT}{n_2F} \log \frac{[Ox_2]}{[Rd_2]}$$

y

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0 + \frac{2.303RT}{n_1F} \log \frac{[Ox_1]}{[Rd_1]}$$

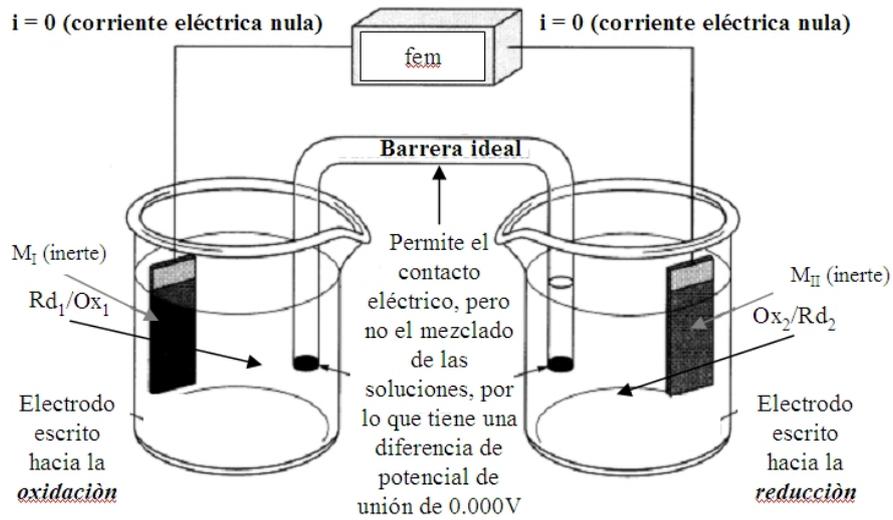
Hay una reacción química asociada a la celda, que es:



con una constante de equilibrio (K_{eq}) tal que:

$$\log(K_{eq}) = \frac{(\varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0)nF}{2.303RT}$$

siendo n el número de electrones intercambiado en la ecuación tal como está escrita.

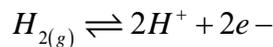


Representación esquemática de una celda electroquímica

Convenio americano de potenciales de electrodo

1^{er} Punto del convenio

El Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH) tiene un potencial de electrodo de 0.0 V. El equilibrio electroquímico asociado a este electrodo en este convenio sería:

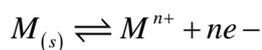


Y la ley de Nerst se escribiría como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H_{2(g)}/H^+}^0 - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

2^{do} Punto del convenio

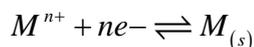
Los potenciales estándar de electrodo se definen como potenciales de oxidación. Esto significa que si a la interfase se asocia el equilibrio electroquímico escrito en el sentido de la oxidación:



la ley de Nernst se escribe como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M_{(s)}/M^{n+}}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

Mientras que si se escribe en el sentido de la reducción:



la ley de Nernst se escribe como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

El potencial del par redox cambia de signo al cambiar el sentido en este convenio, ya

que: $\varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 = -\varepsilon_{M_{(s)}/M^{n+}}^0$

3^{er} Punto del convenio

Considerando una celda con el mismo arreglo de dos electrodos descrito anteriormente (a la derecha de la celda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de reducción y a la izquierda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de oxidación), en este convenio la *fem* se define como

$$fem = \varepsilon_2 + \varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2} + \varepsilon_{Ox_1/Rd_1} = \varepsilon_{redn} + \varepsilon_{oxdn}$$

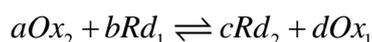
donde

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 + \frac{2.303RT}{n_2F} \log \frac{[Ox_2]}{[Rd_2]}$$

y

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0 - \frac{2.303RT}{n_1F} \log \frac{[Ox_1]}{[Rd_1]}$$

Hay una reacción química asociada a la celda, que es:



con una constante de equilibrio (*Keq*) tal que:

$$\log(Keq) = \frac{(\varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0)nF}{2.303RT}$$

siendo *n* el número de electrones intercambiado en la ecuación tal como está escrita.