

# La teoría general redox de los pares galvánicos

Por **JUAN RODRÍGUEZ RÉGULI**

*Profesor de Electroquímica de la Facultad de Química y Farmacia*

La teoría general redox de los pares galvánicos fué presentada por su autor, el Dr. Domingo Giribaldo, al Eighth American Scientific Congress, realizado en Wáshington, y publicado en sus Proceedings, Volume VII, en Mayo de 1940, y en pR, Vol. I, N.º 1.

Su importancia ha sido reconocida por muy pocos, posiblemente porque la publicación se hizo en español.

Desde mi Cátedra de Electroquímica de la Facultad de Química y Farmacia, he venido haciendo un uso sistemático de esta teoría, sustituyendo así totalmente, a la famosa y sumamente fecunda teoría de Nernst.

Dado que el trabajo original es poco conocido, incluso en nuestro medio, creo que puede ser útil, sobre todo para los estudiantes de Química, una publicación sobre esta teoría.

En la teoría general redox se establece que el agente electromotriz de todo sistema electródico está siempre constituido por un sistema redox.

Se entiende por sistema electródico el conjunto del electrodo y el electrólito en que está sumergido. El sistema electródico puede ser de electrodo activo o de electrodo inactivo. En el primer caso, en el electrólito existen iones del elemento que constituye el electrodo; en el segundo caso existen iones bajo dos grados diferentes de oxidación.

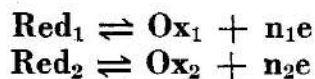
En todos los casos, se reconoce que en todo sistema electródico intervienen dos componentes: un sistema redox y electrones. El sistema redox a su vez está constituido por una forma reductora y otra oxidante.

En todo sistema electródico tenemos pues, en equilibrio: una forma reductora, una oxidante y electrones.

La electricidad la tratamos como una sustancia más que se combina con la materia, siguiendo las mismas leyes ponderales de las combinaciones que ésta (Ley de Faraday).

Se obtiene un par galvánico, cuando dos sistemas electródicos cualesquiera se unen por un conductor electrolítico apropiado. Entre ambos electrodos aparece una fuerza electromotriz, cuyo valor depende de la mayor o menor actividad que tengan los electrones en los sistemas electródicos considerados. En efecto, un conductor eléctrico entre ambos electrodos, constituye un medio para que los electrones pasen libremente del sistema electródico donde tienen mayor actividad, al de menor actividad. La fuerza electromotriz no es más que una manifestación de la diferencia de actividad electrónica, en los sistemas electródicos.

Sean dos sistemas electródicos:



A quienes corresponden las constantes de equilibrio:

$$k_1 = \frac{(\text{Ox}_1)(e)_1^{n_1}}{(\text{Red}_1)}$$

$$k_2 = \frac{(\text{Ox}_2)(e)_2^{n_2}}{(\text{Red}_2)}$$

Las actividades electrónicas serán:

$$(e)_1 = \sqrt[n_1]{k_1 \frac{(\text{Red}_1)}{(\text{Ox}_1)}}$$

$$(e)_2 = \sqrt[n_2]{k_2 \frac{(\text{Red}_2)}{(\text{Ox}_2)}}$$

Si  $(e)_1$  y  $(e)_2$  son iguales, la fuerza electromotriz de la pila (o par galvánico) será nula.

Supongamos que:

$$(e)_2 > (e)_1$$

en esta forma la fuerza electromotriz del par representada por  $E_{(1-2)}$

será un número positivo, ya que el polo de este nombre está en el sistema 1.

Una vez constituida la pila, permitamos que ésta produzca una cantidad de electricidad pequeñísima, que expresada en equivalentes podemos representar por  $n$ .

El trabajo eléctrico, expresado en julios, será:

$$E_{(1-2)} \cdot F \cdot n$$

donde  $E_{(1-2)}$  está expresado en voltios y  $F$  en culombios.

Para realizar este trabajo eléctrico,  $n$  equivalentes de electricidad tuvieron que pasar de la actividad  $(e)_2$  a la  $(e)_1$ ; la cantidad de energía puesta en juego será:

$$n \cdot RT \cdot \ln \frac{(e)_2}{(e)_1}$$

donde  $R$  se expresa en julios por mol y por grado.

Por lo tanto:

$$E_{(1-2)} \cdot F \cdot n = n \cdot RT \cdot \ln \frac{(e)_2}{(e)_1}$$

$$E_{(1-2)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(e)_2}{(e)_1}$$

$$E_{(1-2)} = \frac{RT}{MF} \log \frac{(e)_2}{(e)_1}$$

Y llamando:

$$A = \frac{RT}{MF}$$

$$E_{(1-2)} = A \cdot \log \frac{(e)_2}{(e)_1}$$

*Ejemplo.* Sea una pila constituida por dos electrodos de hidrógeno. En cada sistema electroquímico se cumple el siguiente equilibrio:



$$k_H = \frac{(H^+)^2 (e)_{H^+}^2}{(H_2)}$$

$$(e)_{H^+} = \frac{\sqrt{k_H (H_2)}}{(H^+)}$$

Se tendrá:

$$(e)_1 = \frac{\sqrt{k_H (H_2)_1}}{(H^+)_1} \quad (e)_2 = \frac{\sqrt{k_H (H_2)_2}}{(H^+)_2}$$

$$E_{(H_1-H_2)} = A \log \frac{(e)_2}{(e)_1} = \frac{A}{2} \log \frac{k_H (H_2)_2}{k_H (H_2)_1} + A \log \frac{(H^+)_1}{(H^+)_2}$$

$$E_{(H_1-H_2)} = \frac{A}{2} \log \frac{(H_2)_2}{(H_2)_1} + A \log \frac{(H^+)_1}{(H^+)_2}$$

Pero puede establecerse que:

$$\frac{(H_2)_2}{(H_2)_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

donde  $P_1$  y  $P_2$  son las presiones (con mayor rigor debiera decirse las fugacidades) del hidrógeno gaseoso en los sistemas 1 y 2 respectivamente.

$$E_{(H_1-H_2)} = \frac{A}{2} \log \frac{P_2}{P_1} + A \log \frac{(H^+)_1}{(H^+)_2}$$

En particular:

$$E_{(H_1-H_N)} = \frac{A}{2} \log \frac{1}{P_1} + A \log (H^+)_1$$

Si  $P_1 = 1$ .

$$E_{(H_x-H_N)} = A \cdot \log (H^+)_x = -A pH_x$$

$$pH_x = - \frac{E_{(H_x-H_N)}}{A}$$

entendiendo que en el electrodo de hidrógeno sumergido en la solución de  $pH_x$ , la presión de hidrógeno gaseoso es la unidad.

No seguiré con ejemplos, pues la finalidad de este trabajo es divulgar la teoría general redox de los pares galvánicos del Dr. Domingo Giribaldo. Pero insisto en que se piense en el inmenso campo de su aplicabilidad, cuando hemos podido sustituir, con grandes ventajas, tanto en el aspecto cuali como cuantitativo, la teoría de Nernst por esta teoría en el todo el curso de Electroquímica, no sólo en la parte de sus Principios, sino también en sus Aplicaciones.

