

Tema 4(II) .PILAS Y CELDAS ELECTROLÍTICAS

PILAS GALVÁNICAS

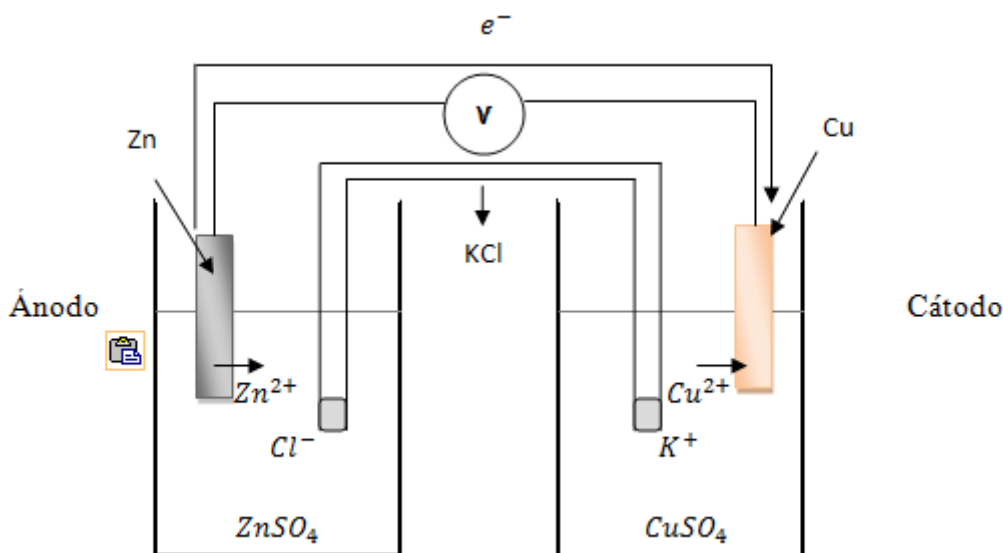
Los procesos redox son procesos de transferencia de electrones. Podemos aprovechar tales procesos para producir corriente eléctrica si conseguimos que tal transferencia de electrones en lugar de ocurrir directamente lo hagan a través de un circuito externo.

Esto es lo que va a ocurrir en una **pila** o célula galvánica. En ellas **se produce un proceso redox espontáneo**, esto es un proceso favorecido termodinámicamente, de modo que la energía química se va a transformar en energía eléctrica.

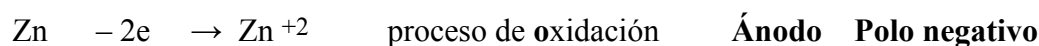
La pila más sencilla consta de dos conductores metálicos, llamados electrodos, sumergidos en disoluciones conductoras, llamadas electrolitos (disoluciones de ácidos, bases o sales), unidos entre si por un hilo metálico.

Vamos a considerar, para fijar ideas una de las primeras pilas , la **pila DANIELL**, inventada en 1836 por el químico británico.

Consta de dos cubas, en una hay una disolución acuosa de sulfato de cobre en la cual está sumergida una placa de cobre metálico y en la otra hay una disolución de sulfato de cinc en la cual hay sumergida una placa de cinc metálico. Ambas están unidas por un hilo conductor con un voltímetro que medirá el voltaje proporcionado por la pila, que fue de 1,1V.



Lo que observa cuando realiza tal montaje es que el electrodo de cinc va disminuyendo de peso, está desapareciendo , al mismo tiempo que aumenta la concentración de Zn^{+2} en la disolución de sulfato de cinc, mientras que el electrodo de cobre aparece un depósito rojizo de cobre metálico, de modo que va aumentando de peso y en la disolución de sulfato de cobre(II) disminuye la concentración de Cu^{+2} . Por lo tanto , está ocurriendo el siguiente proceso redox:



Los electrones que pierde el cinc, los está recogiendo el cobre pasando a través del hilo conductor, van del electrodo de cinc al de cobre. Al electrodo que envía electrones al circuito externo se considera el polo negativo de la pila; al electrodo que atrae los electrones del circuito externo se considera el polo positivo de la pila. Por otro lado donde ocurre la **oxidación** se llama **ÁNODO** y donde ocurre la **reducción** es el **CÁTODO**.

A medida que progresa el proceso redox, en el ánodo, surgirá un exceso de iones Zn^{+2} en comparación con los iones sulfato, por lo que habrá un exceso de carga positiva, mientras que en el cátodo habrá un exceso de negativa, pues están desapareciendo iones Cu^{+2} , luego habrá iones sulfato en exceso. Para que la corriente eléctrica permanezca a través del circuito, debe mantenerse **la neutralidad en ambos compartimentos**. Esto se consigue usando un **PUNTE SALINO**; el cual manda aniones al ánodo para compensar el exceso de positiva y cationes al cátodo para compensar el exceso de carga negativa. El puente salino, en su forma más sencilla, consta de un tubo en U invertido, con tapones de tela de vidrio, algodón o papel de filtro en cada extremo. Este tubo se llena con una disolución de una sal que no tome parte de las reacciones de los electrodos, como puede ser cloruro potásico, nitrato amónico, nitrato potásico...etc.

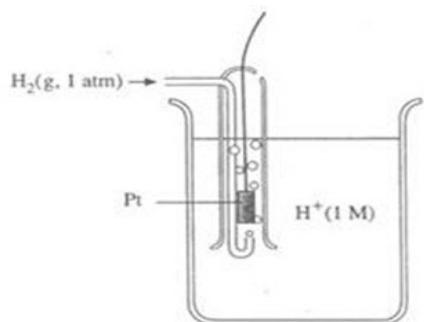
Hemos visto antes que el flujo de electrones va del ánodo al cátodo, pero sabemos que el sentido de la corriente, por motivos históricos, se toma contrario al de los electrones, saliendo siempre del cátodo, esto es del polo positivo de la pila.

Los electrodos de la pila Daniell son llamados electrodos activos, pues ellos mismos participan en el proceso redox.

Otros tipos de electrodos:

Electrodos inertes: sólo sirven para intercambiar electrones con la disolución pero sin intervenir en el proceso redox, como son los de Pt o carbono.

Electrodos de gases: si uno de los reactivos es gaseoso, se usa un electrodo de platino que tiene una superficie saturada con el gas a una presión determinada, sumergido en una disolución electrolítica. Uno de los más usados es el electrodo de platino saturado con gas hidrógeno sumergido en una disolución de ácido, normalmente ácido clorhídrico



Reacciones redox espontáneas

Tipos de electrodos

Metálico de metal inerte y especies en disolución.

$Pt | Fe^{3+} (0,1M) , Fe^{2+} (0,1M)$



Por último, la **NOTACIÓN de la pila**, se simboliza en general, indicando a la izquierda lo que ocurre en el ánodo y, separado por una doble raya, el proceso que ocurre en el cátodo a la derecha. Hay que especificar el estado físico de los reactivos y productos, su molaridad si es una disolución y la presión y temperatura si es un gas.

Ánodo// Cátodo

Por ejemplo, en la pila Daniell la notación sería:



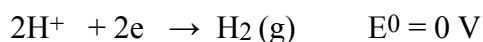
POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO.ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS REDOX.

Mediante el uso del voltímetro, podemos medir el potencial proporcionado por la pila, llamada también fuerza electromotriz, simbolizada por E.

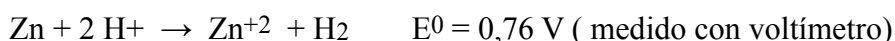
Volviendo a la pila Daniell, si se modifican las concentraciones de Zn^{+2} o Cu^{+2} , cambiaba el voltaje de la pila. Esto indica que el potencial depende de las concentraciones de los reactivos. Por otro lado, si, sin modificar las concentraciones, cambiamos la naturaleza del electrodo de cobre por uno

de plata, el potencial también era diferente. Por tanto el potencial depende de la naturaleza de los reactivos que intervengan. Con el fin de poder comparar los potenciales de diferentes pilas medidos todos en las mismas condiciones se definió **el potencial normal de un proceso redox, E^0** : es el potencial obtenido cuando la concentración de todas las especies en disolución es 1 M y la presión de los gases existentes es 1 atm, todo ello a 25°C.

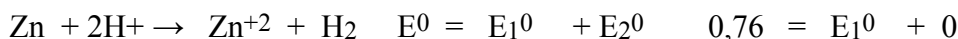
Pero el uso del voltímetro nos permite conocer únicamente el potencial de un proceso redox completo y sería interesante conocer el **potencial de cada uno de los electrodos** por separado, esto es, el del cátodo y el del ánodo. Para conseguir esto se decidió dar de modo arbitrario al potencial de un electrodo valor cero y este fue el de hidrógeno:



así, si construimos una pila donde ocurre el proceso, en condiciones estándar



que se puede dividir en dos procesos:



Por lo tanto:

$E_1^0 = 0,76 \text{ V}$ sería el potencial de oxidación del cinc.

De este modo, comparando los potenciales de distintas sustancias con el hidrógeno se ha conseguido construir tablas de datos con los potenciales normales de multitud de electrodos. Es importante reseñar que el potencial de un electrodo, no depende de la cantidad de sustancia presente, esto quiere decir que si el proceso ha de multiplicarse por cualquier número para el ajuste, el valor del potencial NO se multiplica.

También interesa saber que si tenemos el valor del potencial normal de un proceso, **el del proceso contrario es el mismo pero cambiado de signo, esto es:**

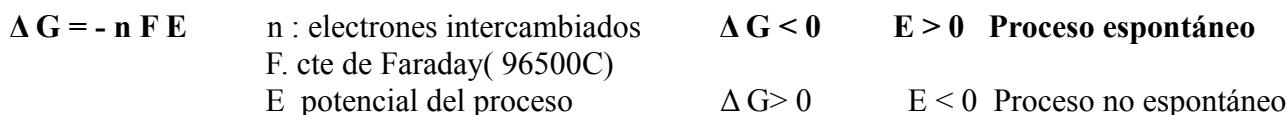


Por último añadir que las tablas de potenciales normales usados son siempre de potenciales de reducción.

Predicción de procesos redox

Los procesos químicos podíamos **predecir** su sentido conociendo el signo de su energía libre o el valor de su constante de equilibrio. En procesos redox, podremos hacerlo conociendo el **valor del potencial**.

El potencial del proceso redox está ligado a la variación de energía libre por :



Los potenciales normales de reducción nos indican la facilidad con que un sistema se reduce. Cuánto más positivo, o menos negativo, sea su potencial de reducción, más fácilmente se reducirá. Podemos deducir:

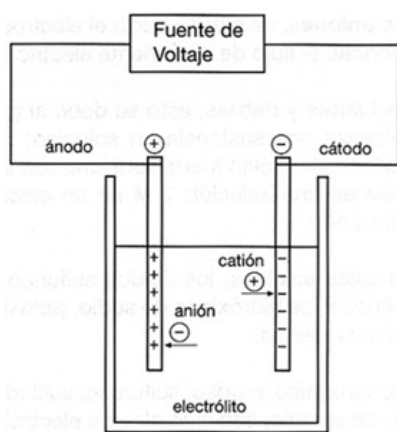
Buen oxidante: su potencial de reducción será lo más positivo posible

Buen reductor: se oxida con facilidad, su potencial de oxidación será positivo, esto es, potencial de reducción será negativo.

PROCESOS ELECTROLÍTICOS. LEY DE FARADAY

La electrolisis es el conjunto de procesos químicos redox que se originan debido al paso de corriente eléctrica continua a través de un electrolito fundido o disuelto. Contrariamente a lo que ocurre en las pilas, en las células electrolíticas los procesos químicos no son espontáneos y es preciso emplear una fuente de energía eléctrica externa a la reacción para que el proceso pueda ocurrir. Esta fuente de energía eléctrica va a ser un generador o una batería.

La electrolisis se realiza en una **cuba electrolítica** o **celda electrolítica** que es, el recipiente que contiene un electrolito fundido o disuelto, y en el que se introducen dos electrodos inertes (grafito o platino) conectados a un generador de corriente continua.



Celda electrolítica.



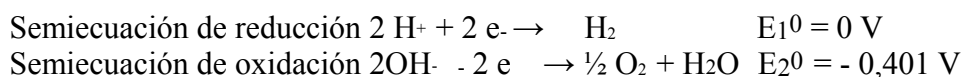
Los cationes van al cátodo a tomar electrones, esto es al polo negativo de la pila.

Los aniones van al ánodo a depositar los electrones, esto es al polo positivo.

Ánodo: electrodo inerte (platino / grafito) en el que tiene lugar la oxidación; en el caso de una electrolisis se trata del electrodo positivo. Recibe este nombre puesto que es hacia donde se dirigen los aniones del electrolito.

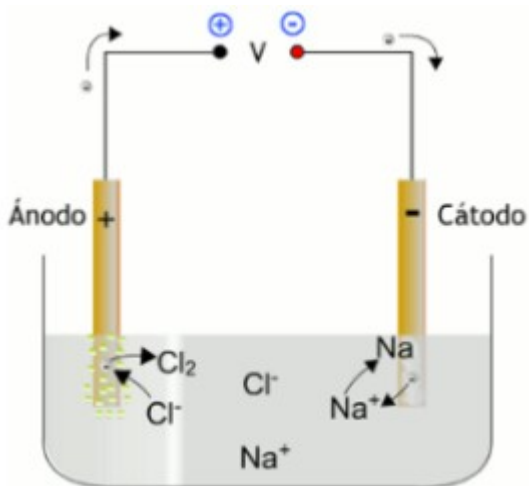
Cátodo: electrodo inerte (platino / grafito) en el que tiene lugar la reducción; en el caso de una electrolisis se trata del electrodo negativo. Recibe este nombre puesto que es hacia donde se dirigen los cationes del electrolito.

Vamos a ver como ejemplo la **electrolisis del agua**:

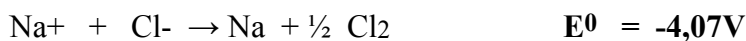
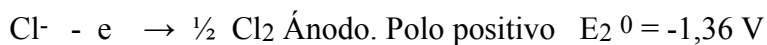
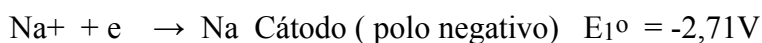


Vemos que la reacción redox global no es espontánea ($E_0 < 0$, $\Delta G > 0$) por lo que debemos pasar corriente eléctrica por el agua (electrolito), mediante una fuente de alimentación externa, para forzar las semirreacciones de oxidación y de reducción en los electrodos. En una electrolisis se transforma la energía eléctrica en energía química.

Otra electrolisis muy sencilla es la de una sal simple fundida, como el cloruro sódico



Para ello el cloruro sódico sólido se coloca en la cuba electrolítica que se ha de calentar a alta temperatura para fundirla. Una vez fundida introducimos los electrodos , por ejemplo grafito o platino y los conectamos a la batería. Al pasar corriente, se observa que se desprenden burbujas de gas cloro en el ánodo , mientras que en el cátodo se deposita el sodio metálico:



Para producir la electrolisis del cloruro sódico fundido es preciso emplear una batería capaz de dar 4,07V. En realidad se necesita dar un poco más, llamada sobretensión, para forzar que ocurra el proceso .Este es un ejemplo de como se obtiene a nivel industrial sodio metálico y gas cloro.

Podríamos estudiar multitud de procesos electrolíticos,pero nos vamos a ceñir a aquellos en que se deposita un metal en el cátodo, ya que una de las aplicaciones más importantes de la electrolisis es la obtención de metales. En el ánodo, suelen formarse las moléculas de los halógenos a partir de los haluros.

La electrolisis se rige por la ley de Faraday :

“Para depositar o desprenderse la masa de un equivalente de sustancia se necesitan 96500 C”

Veamos cómo se calcula la masa de un equivalente:

Masa equivalente = masa atómica o masa molecular / moles de e necesarios para formarse un mol

Por ejemplo, en la electrolisis del cloruro sódico :

Equivalente del sodio:

$E_q = 23/ 1$ $E_q = 23 \text{ g}$ “ Para formarse 23 g de Na se necesitan 96500 C”

Equivalente del cloro(Cl₂)

$E_q = 71/ 2$ $E_q = 35,5\text{g}$ “ Para desprenderse 35,5 g de cloro necesitamos 96500 C”

*En los problemas tendremos que recordar la definición de intensidad de corriente,para cálculos de cargas:

$$I = Q / t \quad I = \text{intensidad(A)} \quad Q = \text{carga(Culombios)} \quad t = \text{tiempo /s)}$$

