



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocessos

# CLASE 25

## PILAS

Loreto Valenzuela Roediger  
[lvalenzr@ing.puc.cl](mailto:lvalenzr@ing.puc.cl)

# Clase pasada

## Electroquímica

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_+^p \gamma_-^q \right)^{\frac{1}{s}} \quad s = p + q$$

$$G_m = p\mu^+ + q\mu^- = sRT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad \text{con i = especie ionica}$$

# Esta clase

Analizaremos reacciones REDOX

Recordaremos conceptos de potencial electroquímico y pilas

Aplicaremos relaciones termodinámicas de electroquímica (ecuación de Nernst)

Conoceremos algunas aplicaciones de pilas y celdas electroquímicas

# Reacciones Redox

Todas las procesos electroquímicos implican la transferencia de electrones, y son por lo tanto reacciones de óxido-reducción o reacciones redox

**Oxidación:** Se pierden e- → El agente reductor se oxida (Aumenta el Número de Oxidación)



**Reducción:** Se ganan e- → El agente oxidante se reduce (Disminuye el Número de Oxidación)



Semi-reacciones se expresan como reducción, por convención

Toda reacción puede expresarse como la diferencia de dos semi-reacciones de reducción

# Reacciones Redox (Ejemplo)

Ataque del Mg por ácido clorhídrico

Ecuación molecular:



Ecuación iónica:



(Los  $\text{Cl}^-$  son iones espectadores)

Semi-reacción de reducción:  $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Semi-reacción de oxidación:  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

# Base termodinámica de las celdas electroquímicas

Celda electroquímica: Dos electrodos sumergidos en un electrolito

(Ojo: Compartimento de electrodo = electrodo + electrolito)

Electrodos:

**Ánodo:** electrodo donde ocurre la oxidación



**Cátodo:** electrodo donde ocurre la reducción



# El potencial electroquímico

Consideremos la siguiente reacción:



Según la naturaleza de la solución, pueden ocurrir las siguientes tendencias:

Liberación de  $Mz^+$  desde el metal M

Precipitación de M desde la solución

Cambio de carga en electrodo  $\Leftrightarrow$  cambio en su potencial eléctrico  $\Phi$

# El potencial electroquímico

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

con  $\bar{\mu}_i$  =potencial electroquímico

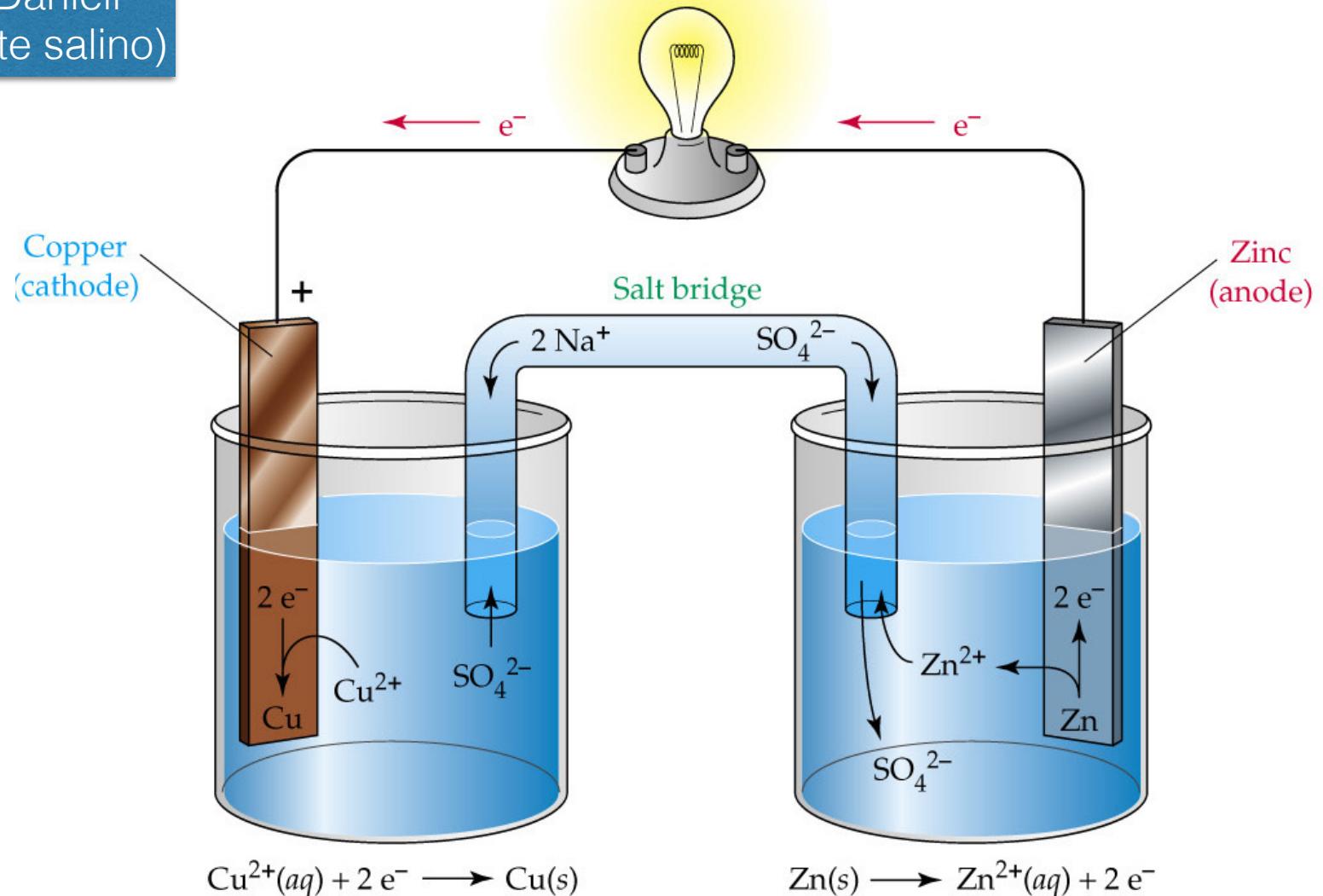
$F$  = constante de Faraday (1F = 96485 C mol<sup>-1</sup>)

$\phi$  = potencial eléctrico

En el equilibrio, los potenciales electroquímicos de cada componente en cada fase son iguales

# Pilas electroquímicas: Dos electrodos sumergidos en un electrolito

Pila de Daniell  
(con puente salino)



# Reglas para F.e.m. de una pila y dirección de reacción espontánea

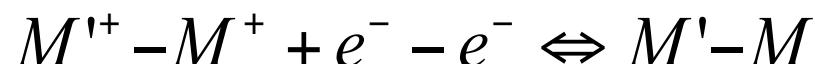
1. Describa el electrodo derecho R como reducción (electrodonación):



2. Describa el electrodo izquierdo L como reducción:



3. Reste R – L: obtenga  $E = E_R - E_L$

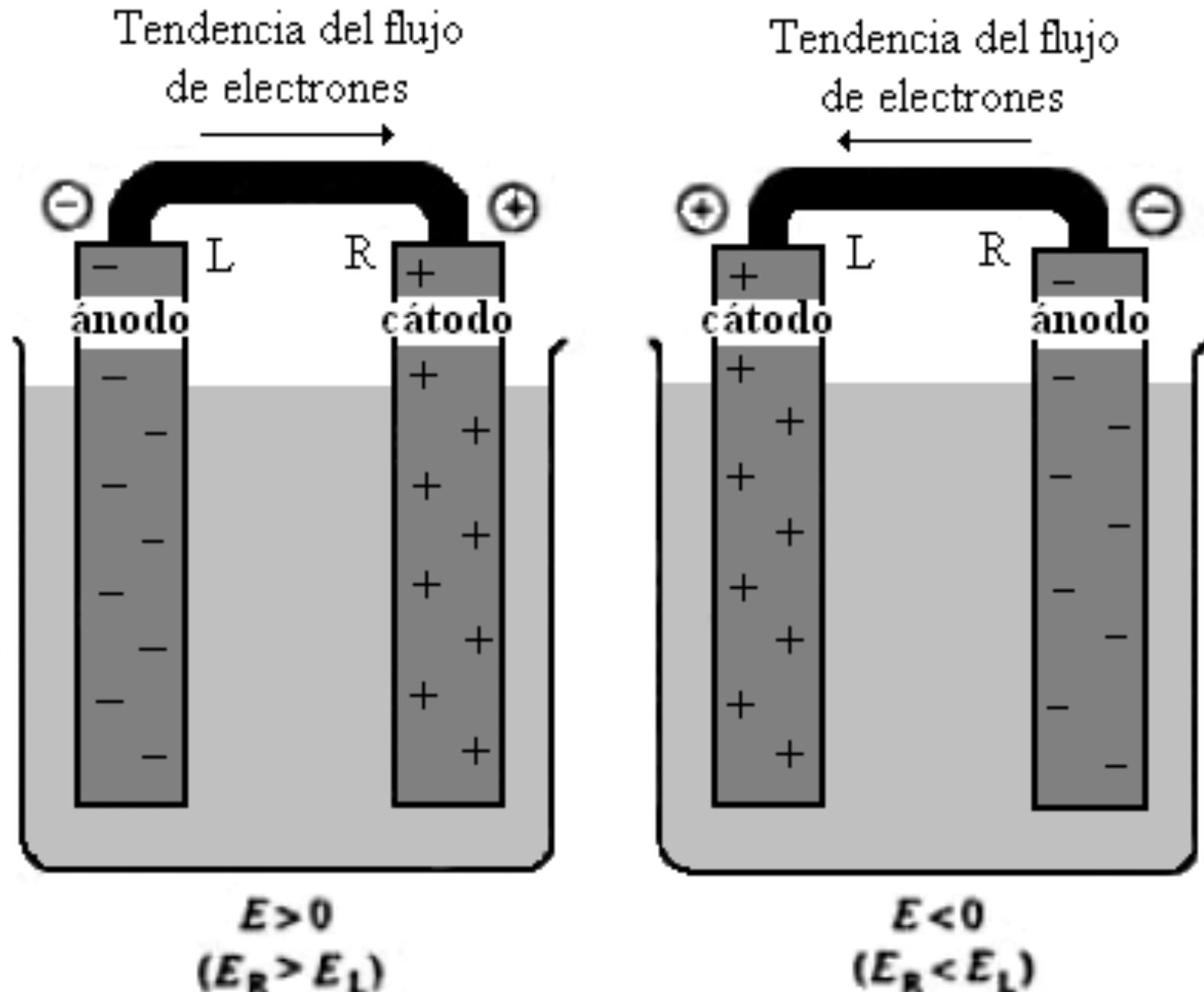


4. Entonces:

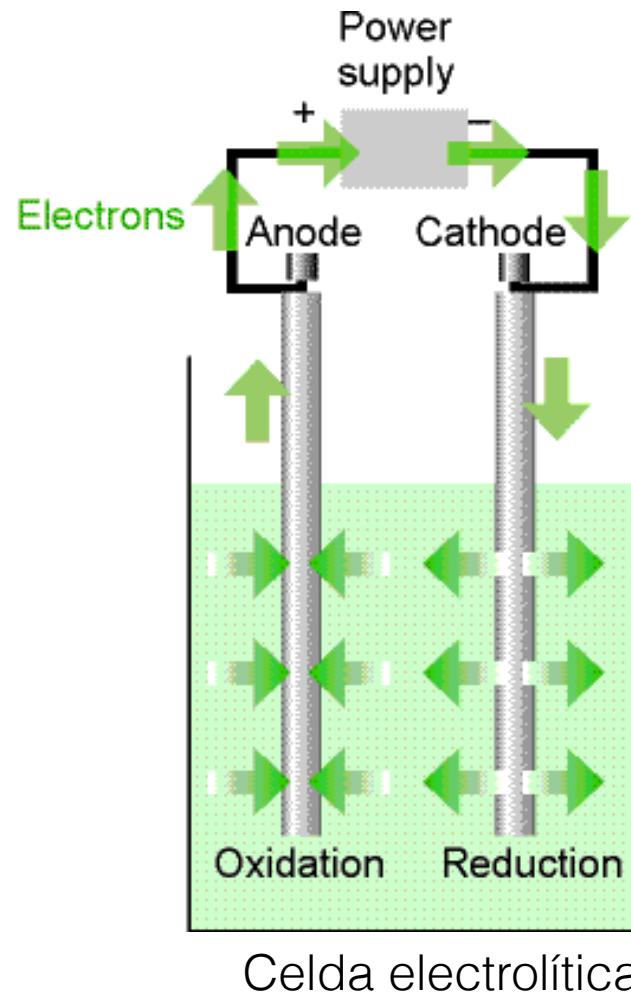
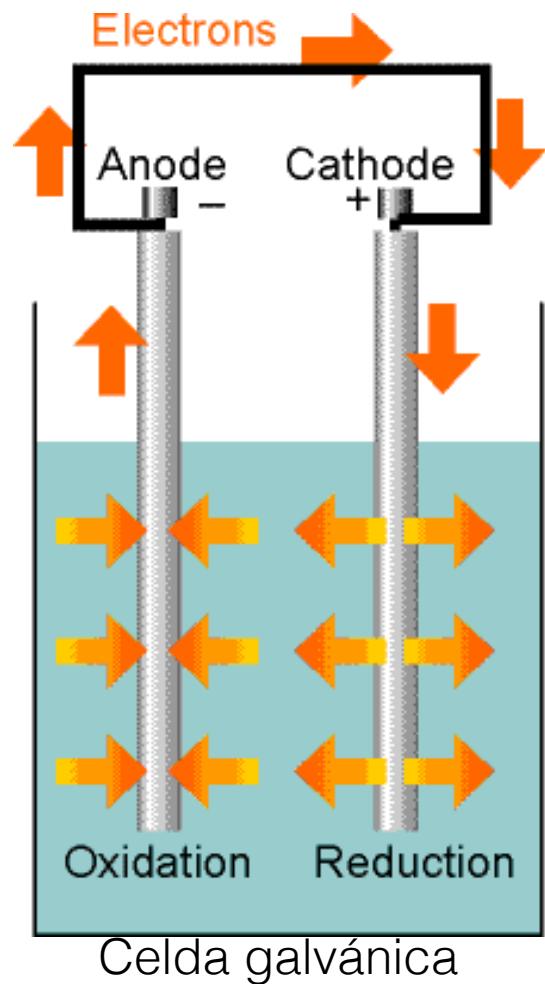
Si  $E > 0 \rightarrow$  la reducción de la pila tiende a ir de izquierda a derecha (o sea, en la dirección indicada por  $>$ )

Si  $E < 0 \rightarrow$  la reducción de la pila tiende a ir de derecha a izquierda

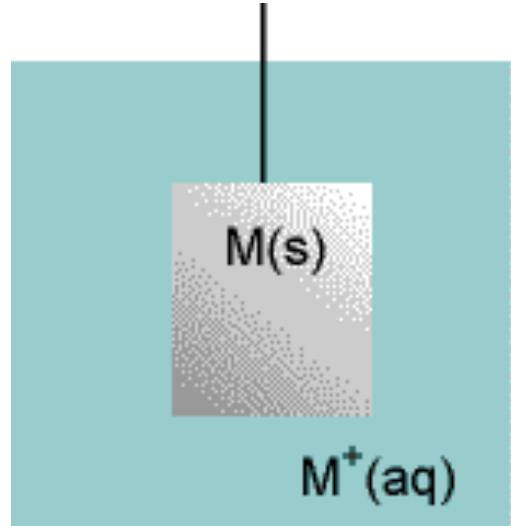
# Convención de signos



# Reacciones en los Electrodos: celdas electroquímicas

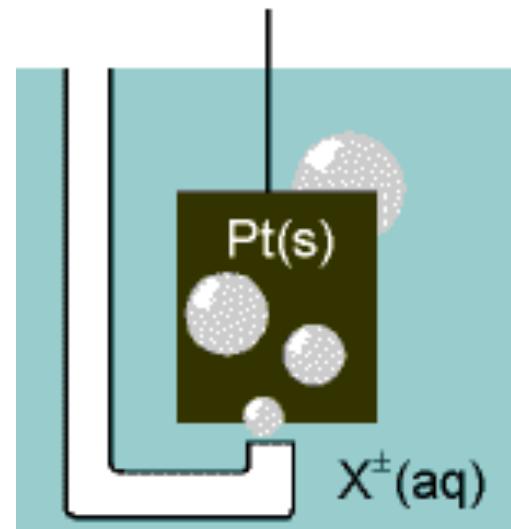


# Tipos de electrodo



## **Metal/ión metálico** ( $M_{(s)}/M^{+}_{(aq)}$ )

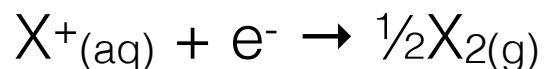
Par Redox:  $M^{+}/M$



## **Electrodo gas**

$Pt_{(s)}/X_{2(g)}/X^{+}_{(aq)}$

Par Redox:  $X^{+}/X_2$

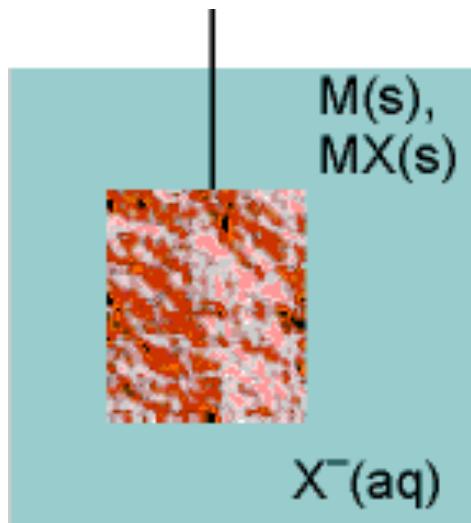


$Pt_{(s)}/X_{2(g)}/X^{-}_{(aq)}$

Par Redox:  $X_2/X^{-}$

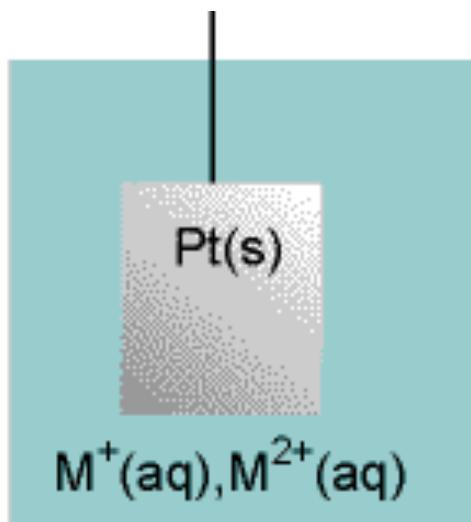


# Tipos de electrodo



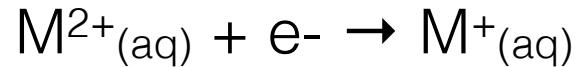
**Metal/sal insoluble** ( $M_{(s)}$ / $MX_{(s)}$ / $X^{-}_{(aq)}$ )

Par Redox:  $MX/M, X^{-}$



**Redox** ( $Pt_{(s)}$ / $M^{+}_{(aq)}$ ,  $M^{2+}_{(aq)}$ )

Par Redox:  $M^{2+}/M^{+}$



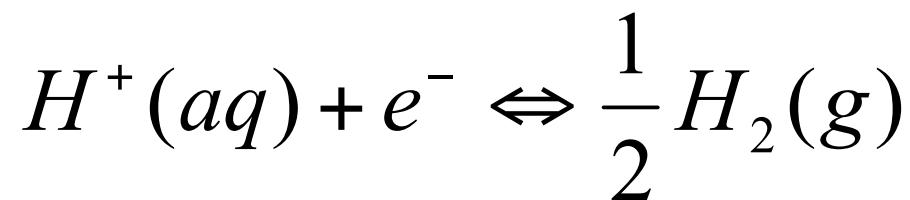
# Electrodo de referencia

Es imposible medir la Fem de una semi-reacción

Se debe asignar un potencial arbitrario a un electrodo (y su semi-reacción)

El potencial de los otros electrodos se determina respecto al estándar

Electrodo Estándar => Electrodo de Hidrógeno (1 atm,  $a(H_2)=1$ ):



electrodo Pt/H<sub>2(g)</sub>/H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>       $E^\theta = 0$

# Potencial de Electrodo

El potencial relativo de un electrodo se determina midiendo el voltaje al combinar el electrodo con un electrodo de hidrógeno.

Por ejemplo, para un Metal M:



(electrodo de Hidrógeno)

Al potencial estándar de un electrodo se le asigna un valor positivo, si éste es mayor que el electrodo estándar de hidrógeno; y negativo si es menor

TABLE 18.1

Standard Reduction Potentials at 25°C

	Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)	
Stronger oxidizing agent	$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F(aq)$	2.87	Weaker reducing agent
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0	
Weaker oxidizing agent	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13	Stronger reducing agent
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76	
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04	

**Table 1: Redox couples important to biological systems. Reduction potential given at standard conditions of temperature, pressure, concentration and pH. (Adapted from: Thauer *et al.*, 1977)**

<b>e<sup>-</sup> acceptor [oxidant]</b>	<b>e<sup>-</sup> donor [reductant]</b>	<b>Reduction potential [E<sub>0</sub>'] (V)</b>	<b>n e<sup>-</sup></b>
CO <sub>2</sub>	Glucose	-0.43	24
2H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	-0.42	2
CO <sub>2</sub>	Methanol	-0.38	6
NAD <sup>+</sup>	NADH	-0.32	2
CO <sub>2</sub>	Acetate	-0.28	8
S <sup>0</sup>	H <sub>2</sub> S	-0.28	2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S	-0.22	8
Pyruvate	Lactate	-0.19	2
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0.024	2
Fumarate	Succinate	+0.03	2
Cytochrome b <sub>ox</sub>	Cytochrome b <sub>red</sub>	+0.035	1
Ubiquinone <sub>ox</sub>	Ubiquinone <sub>red</sub>	+0.11	2
Cytochrome c <sub>ox</sub>	Cytochrome c <sub>red</sub>	+0.25	1
Cytochrome a <sub>ox</sub>	Cytochrome a <sub>red</sub>	+0.39	1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+0.42	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>	+0.74	5
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	+0.76	1
½O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	+0.82	2

**Table 2:** Major types of catabolism, with their corresponding electron –donor and –acceptor. Organic  $e^-$  donors (carbohydrates) denoted by  $(CH_2O)_n$ . (Adapted from: Hardie, 2000)

Process	Organism	Electron Donor(s)	Electron Acceptor(s)
Respiration	Methanogen	$H_2, (CH_2O)_n$	$CO_2$
	Acetogen	$H_2, (CH_2O)_n$	$CO_2$
	Sulfate reducer	$H_2S, CH_3SH$	$Sulfate, SO_4^{2-}$
	Sulfur reducer	$H_2S, CH_3SH$	$Sulfur, S^0$
	Iron reducer	$H_2, (CH_2O)_n$	$Ferric Iron, Fe^{3+}$
	Denitrifier	$N_2, N_2O, NO, NO_2^-$	$Nitrate, NO_3^-$
	Aerobe	$(CH_2O)_n$	$Oxygen, O_2$
Photosynthesis	Photosynthesizer	Light-driven complexes	Cytochrome, Ubiquinone
Fermentation	Fermenter	$(CH_2O)_n$	Internal: Lactate

# Ejemplos: Pila seca o salina

Celda primaria (no recargable)

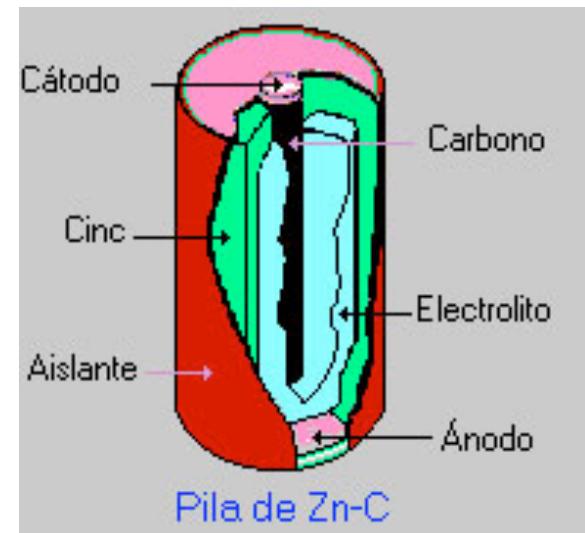
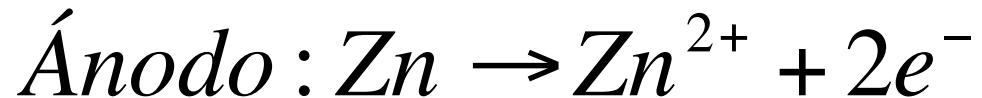
Barra de grafito (cátodo)

Rodeada de  $\text{MnO}_2 + \text{C}$

Ánodo: recipiente de Zn

Electrolito: solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Las semireacciones son:



# Pila alcalina

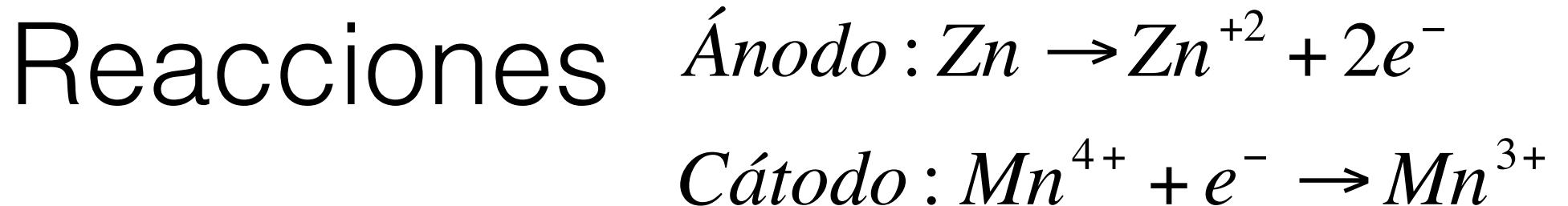
Versión mejorada de la pila seca

Electrolito se reemplaza el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por  $\text{KOH}$

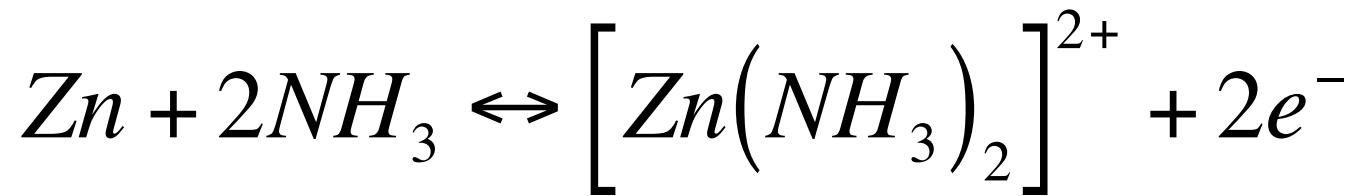
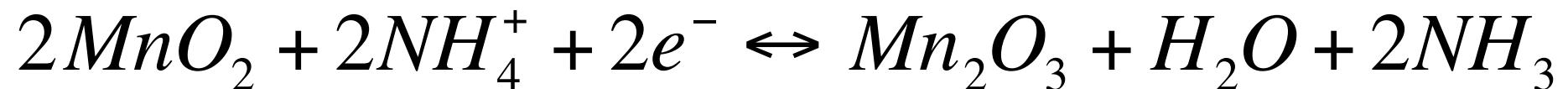
Las semireacciones son las mismas en la pila seca que la pila alcalina

Pero, las reacciones completas son diferentes

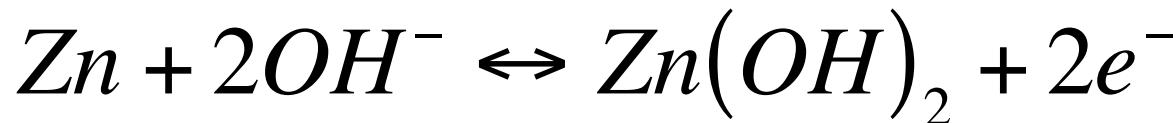




Pila seca (electrolito:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

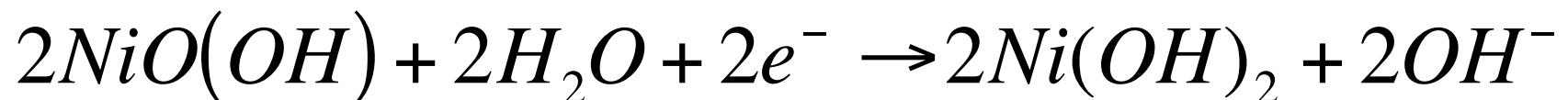
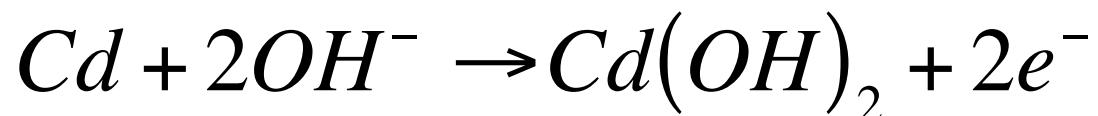


Pila alcalina (electrolito: KOH)



# Pilas recargables (acumuladores)

Ejemplo: Niquel-Cadmio



# Batería de auto (Acumulador de Plomo ácido)

6 celdas conectadas en serie; cada una tiene una fem de 2V (total 12 V)

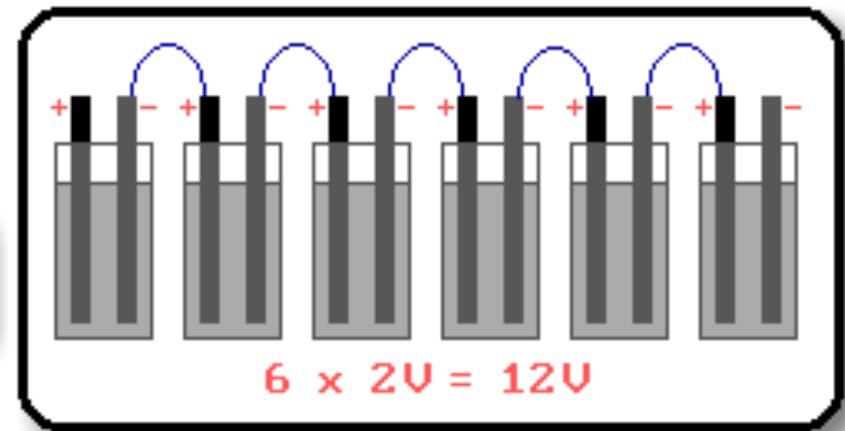
Ánodo



Cátodo



Reacción Global



# Celdas de combustible

Convierte la energía de combustión directamente en energía eléctrica.

Ejemplos: naves espaciales y submarinos no nucleares

Reacción:

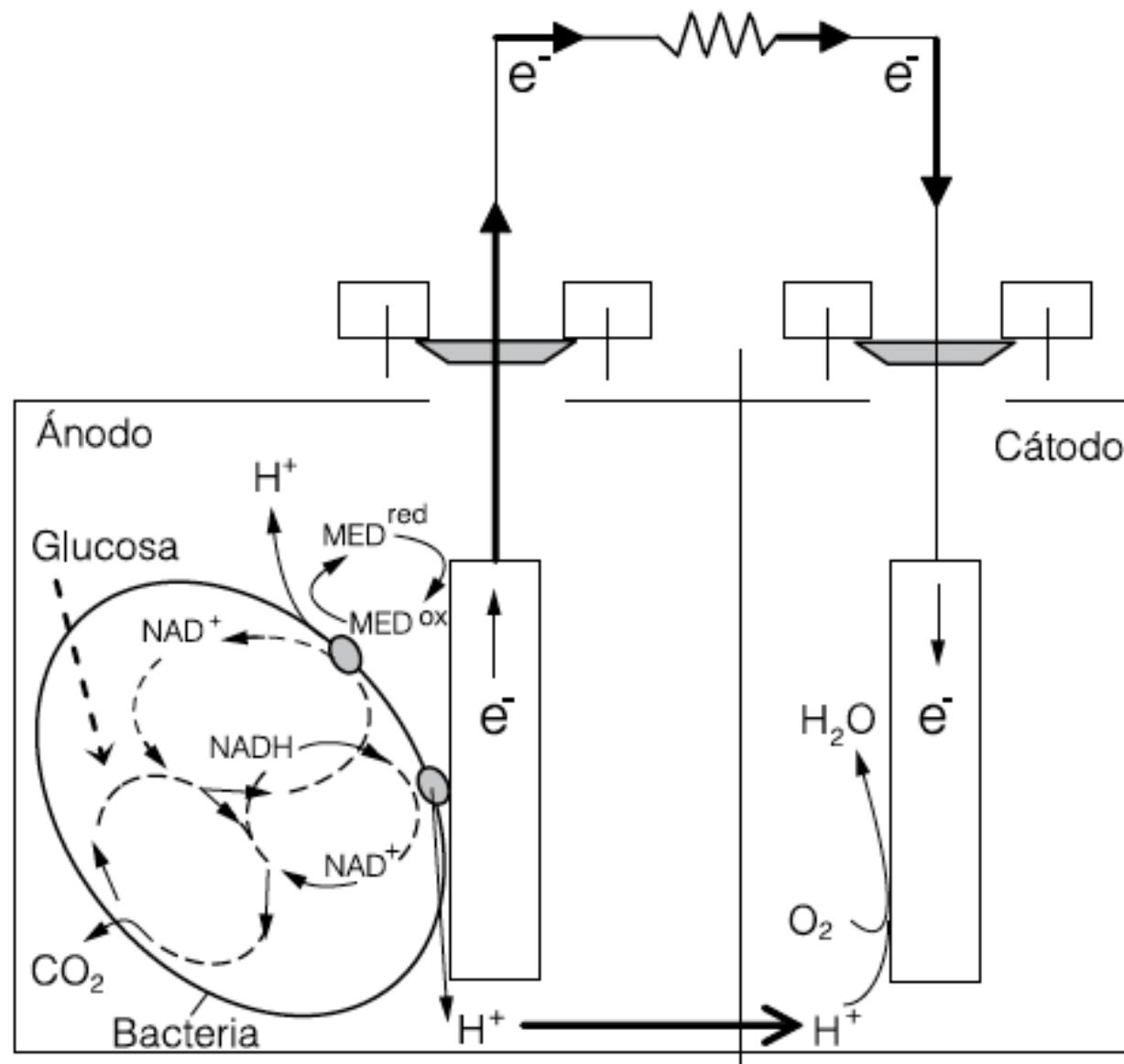


Reacción global:



Potencial de celda (f.em.) teórico de 1.23V.

# Ejemplo: Generación de electricidad a partir microbiana tipo PEM



Alzate-Gaviria, L. et al. (2008)

# Termodinámica de una celda electroquímica

El cambio en Energía Libre de Gibbs para el transporte eléctrico en una celda electroquímica está dado por:

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

(= -  $W_{e,\max}$ , el trabajo eléctrico)

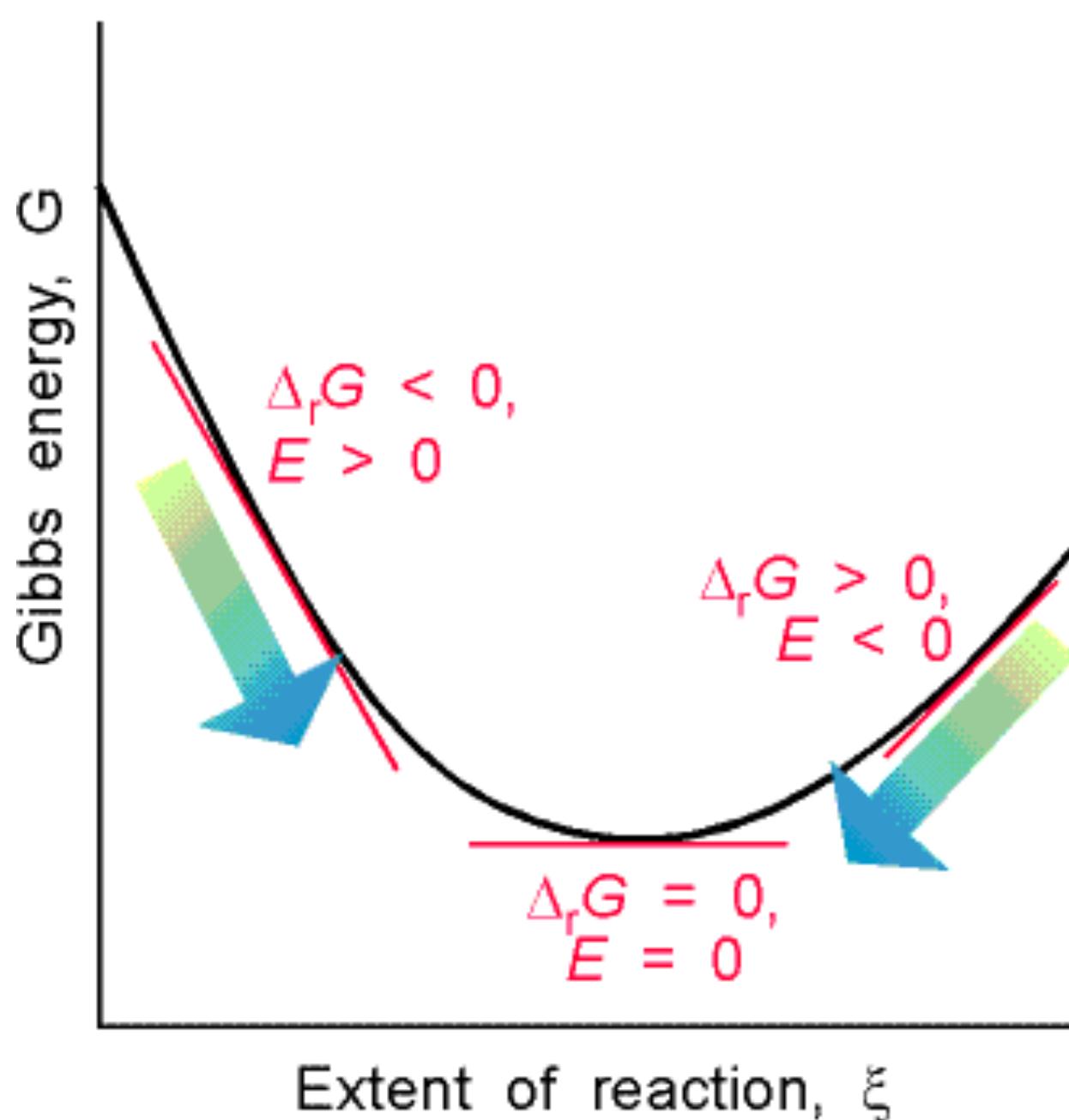
E: diferencia de potencial

(por convención  $> 0 \rightarrow$  reacción espontánea)

z: # de  $e^-$  transferidos por molécula

F: constante de Faraday (= 96500 Coulomb  $\text{mol}^{-1}$ )

$\Delta_r G < 0, E > 0 \rightarrow$  Reacción espontánea



# $\Delta G$ , $\Delta S$ y $\Delta H$ en términos de $E$

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial T} \right)_P = -\Delta S_m = -zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \longrightarrow \boxed{\Delta S_m = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

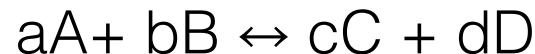


$$\Delta H_m = -zFE + zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$  pueden obtenerse de mediciones de  $E$ , que son muy precisas

# Ecuación Fundamental de una Celda

El cambio de energía libre de Gibbs para la reacción



está dado por:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

donde las "a" son las actividades de reactantes y productos

Sustituyendo en  $\Delta r G_m = -zFE$ , obtenemos la Ecuación de Nernst:

$$E = E^\theta - RT(zF)^{-1} \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

Que a 25°C:

$$E = E^\theta - \frac{0,0591}{z} \log \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

# Ejercicio

Considere la Pila: Pt|H<sub>2(g)</sub>|HBr<sub>(aq)</sub>|AgBr<sub>(s)</sub>|Ag<sub>(s)</sub>

¿Cuáles son las semi-reacciones de esta pila?  
¿Cuánto vale z?

El potencial fue medido para un rango de temperaturas, dando la siguiente relación:

$$E^\theta(V) = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2$$

Calcule Δ<sub>r</sub>G<sup>θ</sup> a 298 K

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

Calcule Δ<sub>r</sub>H<sup>θ</sup> a 298 K

$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

Calcule Δ<sub>r</sub>S<sup>θ</sup> a 298 K

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta S_m = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

Después de esta clase debiéramos ser capaces de:

Identificar reacciones de reducción y oxidación en una celda o pila electroquímica

Calcular propiedades de una pila electroquímica (fem)

Resolver problemas de termodinámica electroquímica

Ejercicios capítulo 7 libro