



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos

CLASE 25

PILAS

Loreto Valenzuela Roediger
lvalenzr@ing.puc.cl

Clase pasada

Electroquímica

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

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

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

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

Todos los 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 Cl^- son iones espectadores)



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 ϕ

El potencial electroquímico

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

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

F = constante de Faraday ($1F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$)

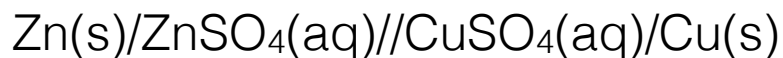
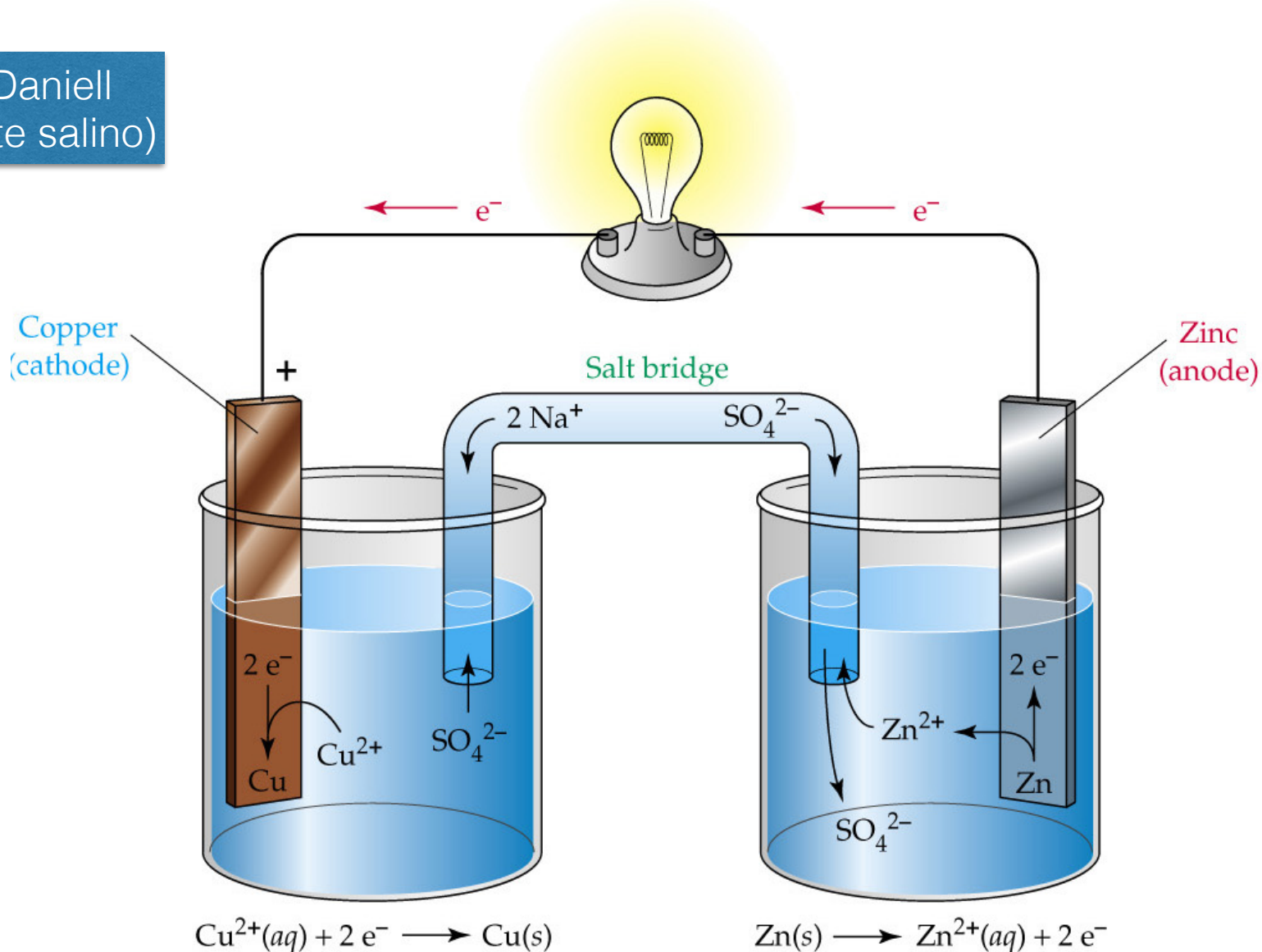
ϕ = potencial eléctrico

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

Pilas electroquímicas:

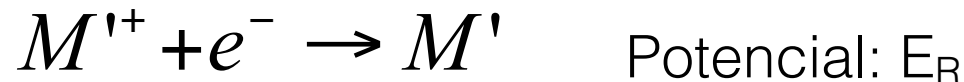
Dos electrodos sumergidos en un electrolito

Pila de Daniell
(con puente salino)



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

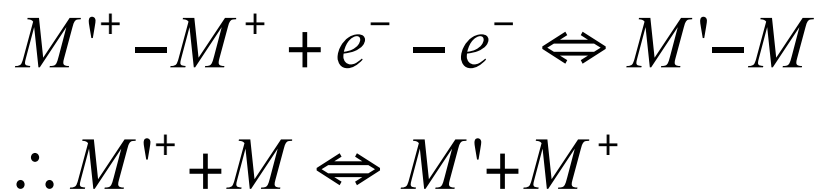
1. Describa el electrodo derecho R como reducción (electrodonación):



2. Describa el electrodo izquierdo L como reducción:



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

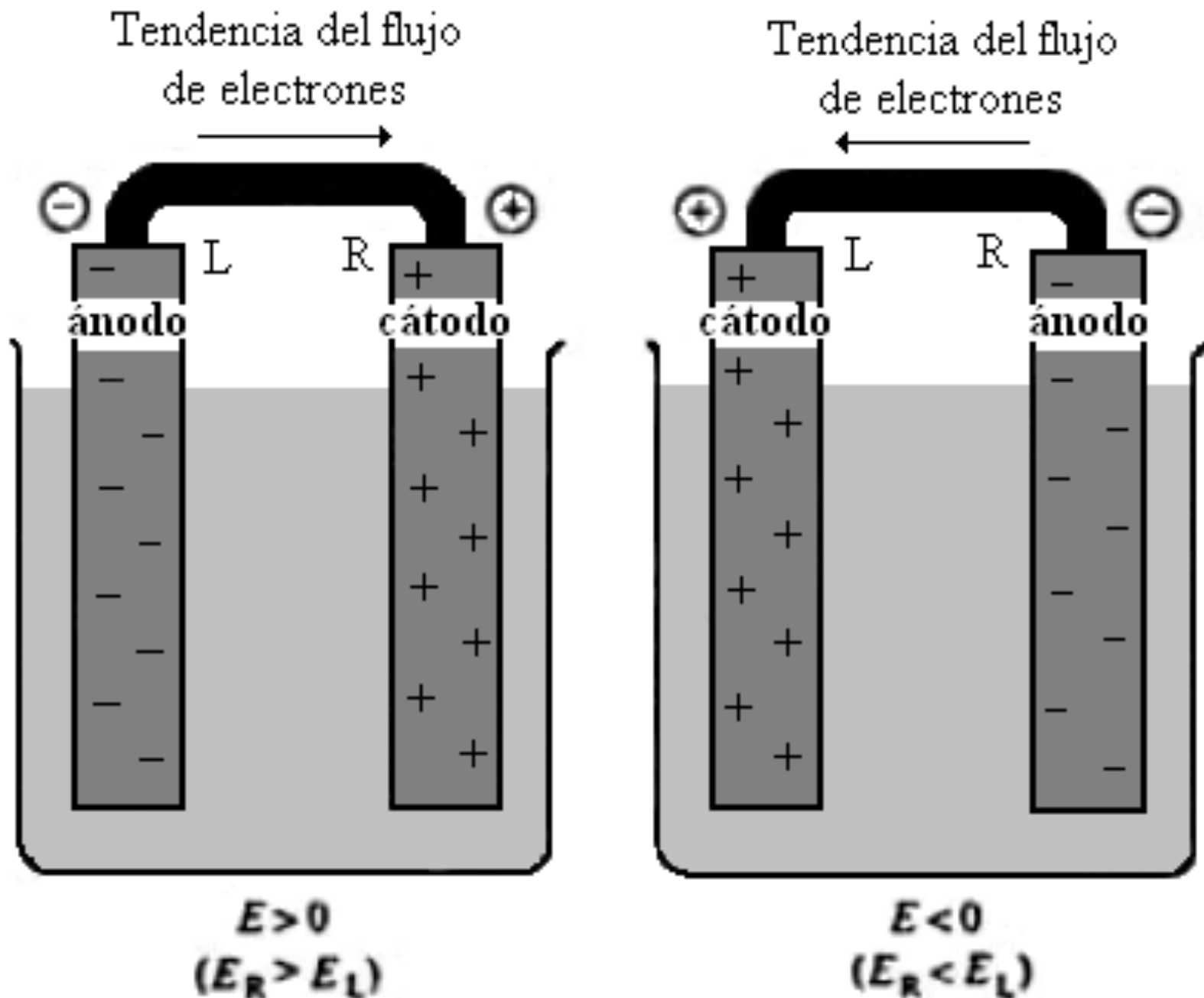


4. Entonces:

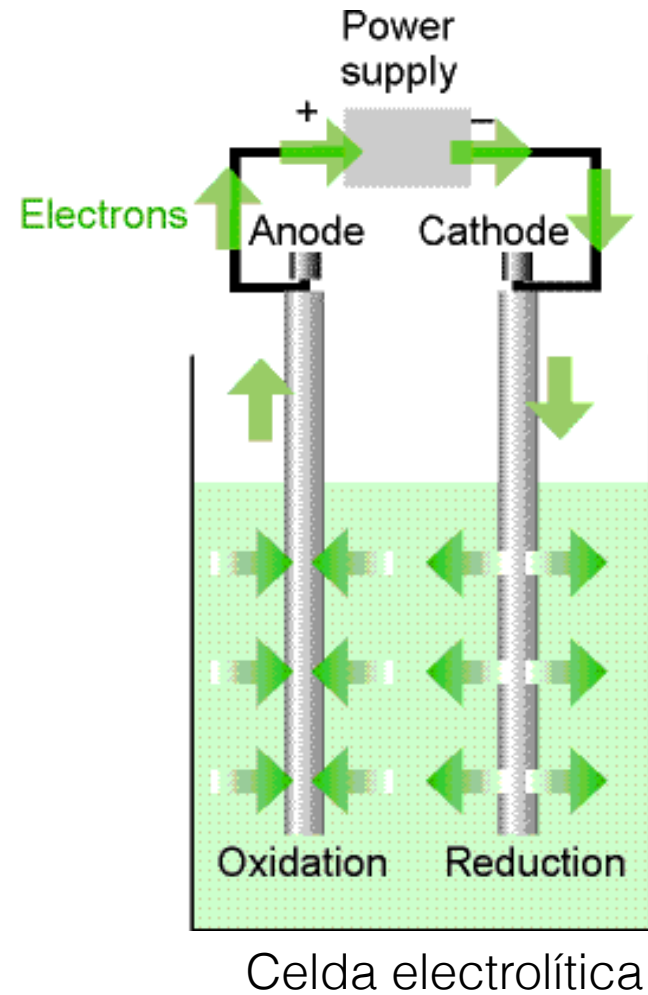
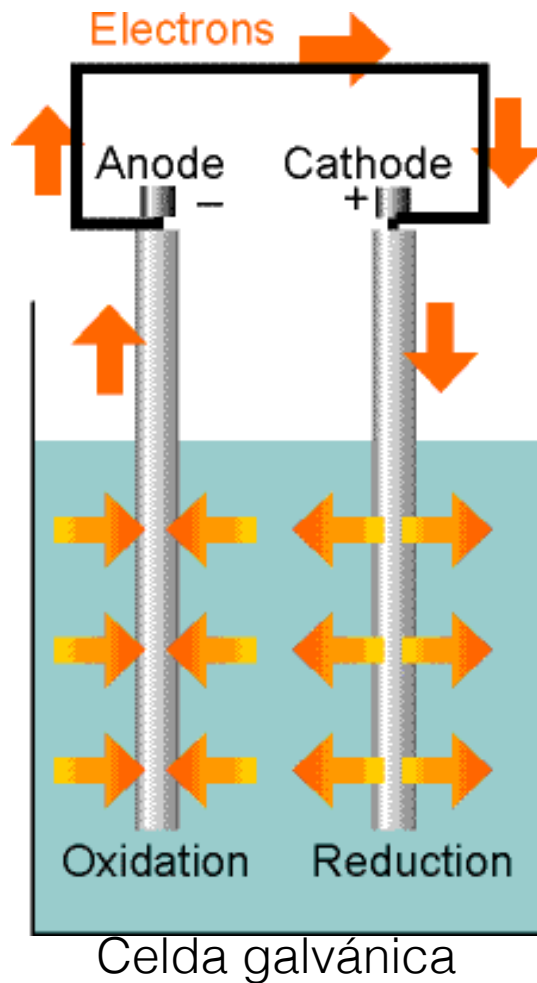
Si $E > 0 \rightarrow$ la reducción de la pila tiende a ir de izquierda a derecha (o sea, en la dirección indicada por $>$)

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

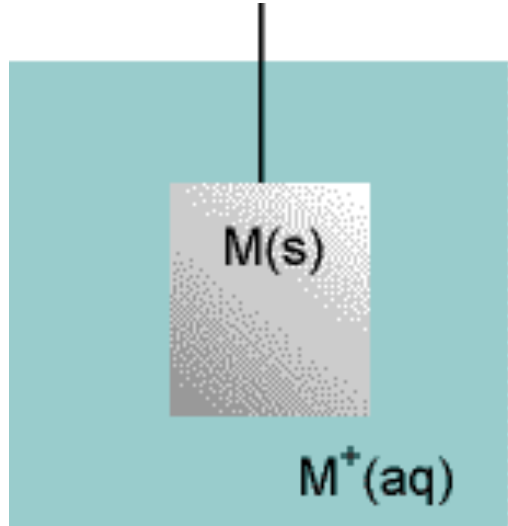
Convención de signos



Reacciones en los Electrodos: celdas electroquímicas

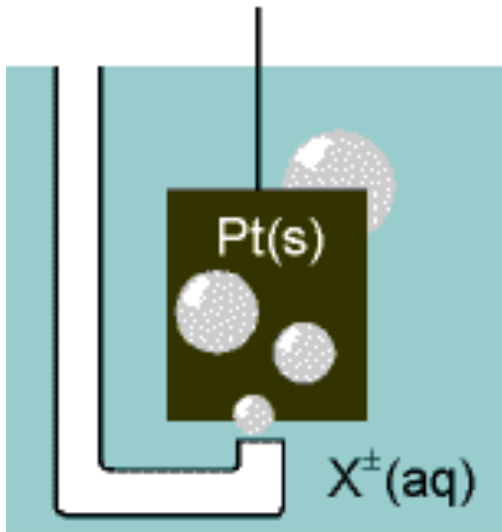


Tipos de electrodo



Metal/i3n met3lico ($M_{(s)}/M^{+}_{(aq)}$)

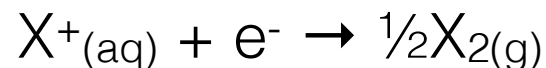
Par Redox: M^{+}/M



Electrodo gas

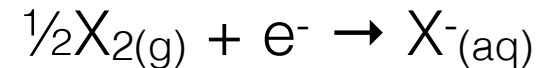
$Pt_{(s)}/X_{2(g)}/X^{+}_{(aq)}$

Par Redox: X^{+}/X_2

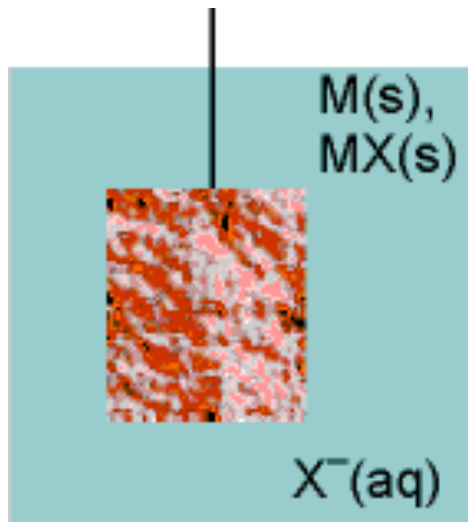


$Pt_{(s)}/X_{2(g)}/X^{-}_{(aq)}$

Par Redox: X_2/X^{-}

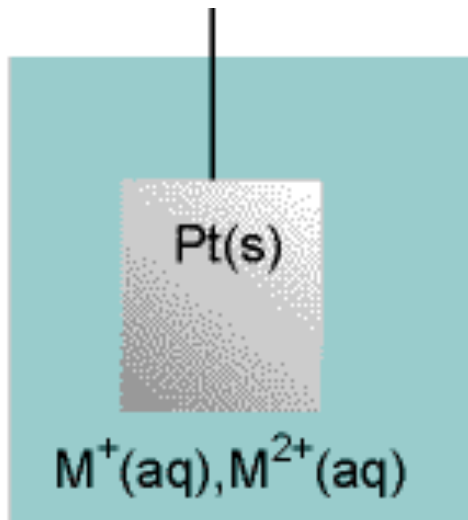


Tipos de electrodo



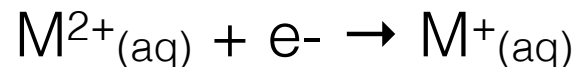
Metal/sal insoluble ($M_{(s)}/MX_{(s)}/X^-(aq)$)

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



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

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



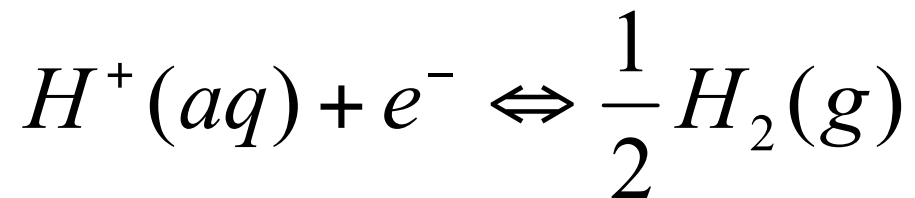
Electrodo de referencia

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/ $H_{2(g)}$ / $H^+_{(aq)}$ $E^\theta = 0$

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

e⁻ acceptor [oxidant]	e⁻ donor [reductant]	Reduction potential [E₀'] (V)	ne⁻
CO ₂	Glucose	-0.43	24
2H ⁺	H ₂	-0.42	2
CO ₂	Methanol	-0.38	6
NAD ⁺	NADH	-0.32	2
CO ₂	Acetate	-0.28	8
S ⁰	H ₂ S	-0.28	2
SO ₄ ²⁻	H ₂ S	-0.22	8
Pyruvate	Lactate	-0.19	2
S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	+0.024	2
Fumarate	Succinate	+0.03	2
Cytochrome b _{ox}	Cytochrome b _{red}	+0.035	1
Ubiquinone _{ox}	Ubiquinone _{red}	+0.11	2
Cytochrome c _{ox}	Cytochrome c _{red}	+0.25	1
Cytochrome a _{ox}	Cytochrome a _{red}	+0.39	1
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	+0.42	2
NO ₃ ⁻	N ₂	+0.74	5
Fe ³⁺	Fe ²⁺	+0.76	1
½O ₂	H ₂ 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)

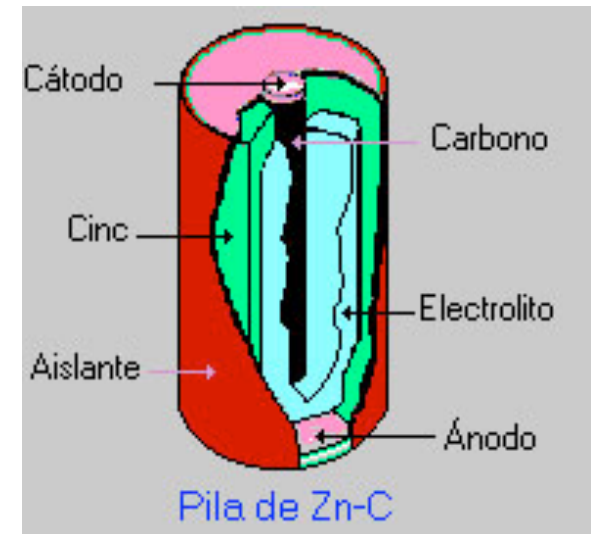
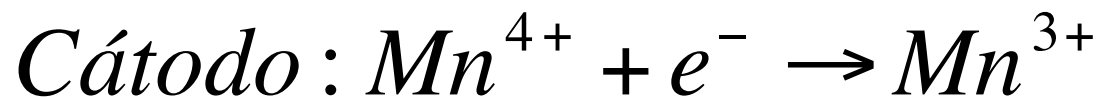
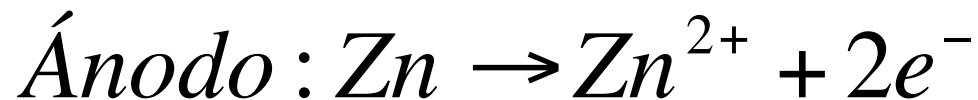
Barra de grafito (cátodo)

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

Ánodo: recipiente de Zn

Electrolito: solución de NH_4Cl

Las semireacciones son:



Pila alcalina

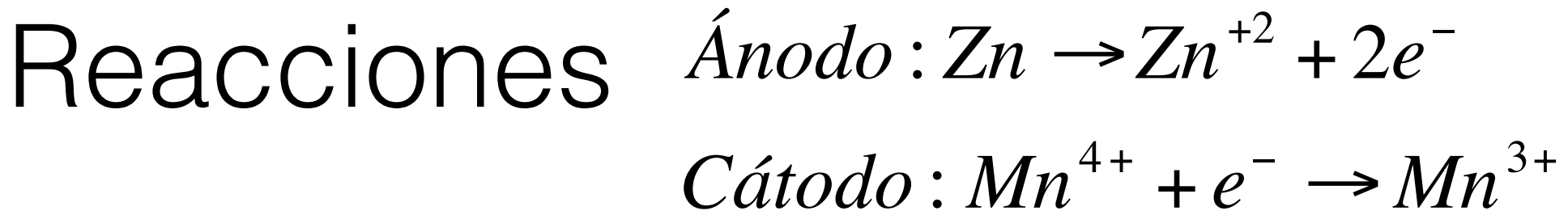
Versión mejorada de la pila seca

Electrolito se reemplaza el NH_4Cl por KOH

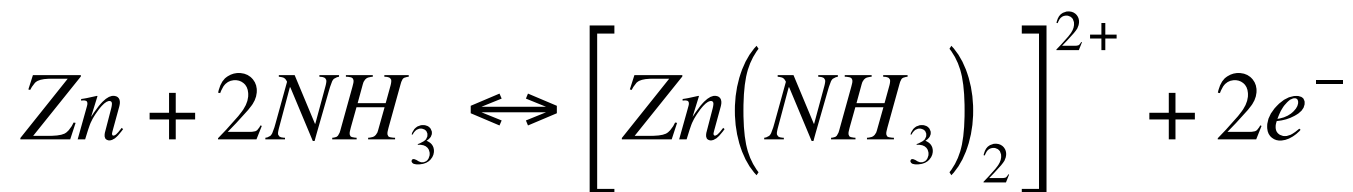
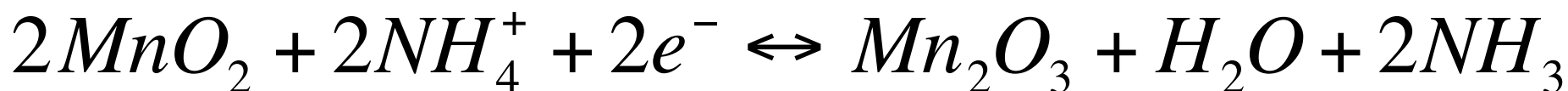
Las semireacciones son las mismas en la pila seca que la pila alcalina

Pero, las reacciones completas son diferentes

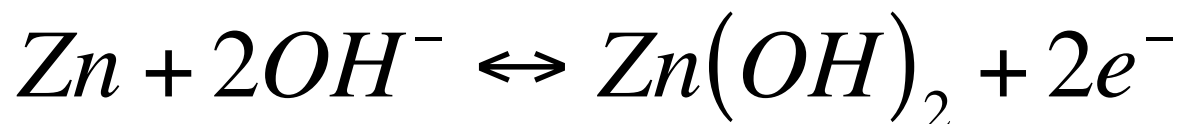
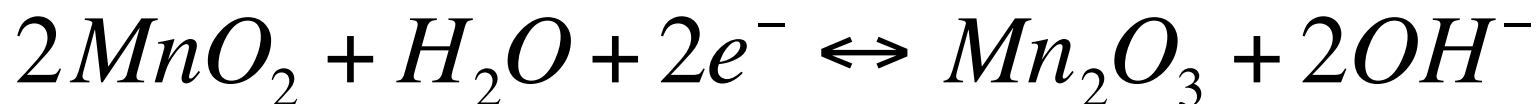




Pila seca (electrolito: NH_4Cl)

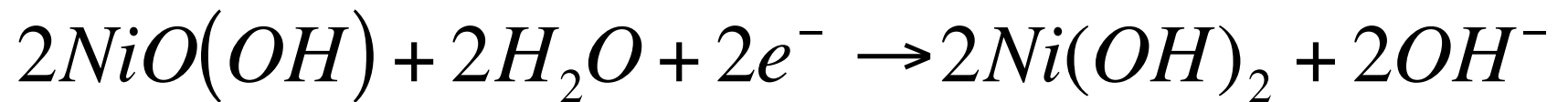
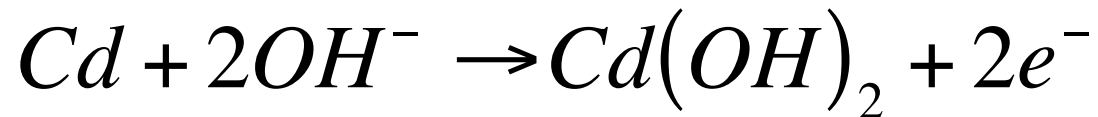


Pila alcalina (electrolito: KOH)



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)

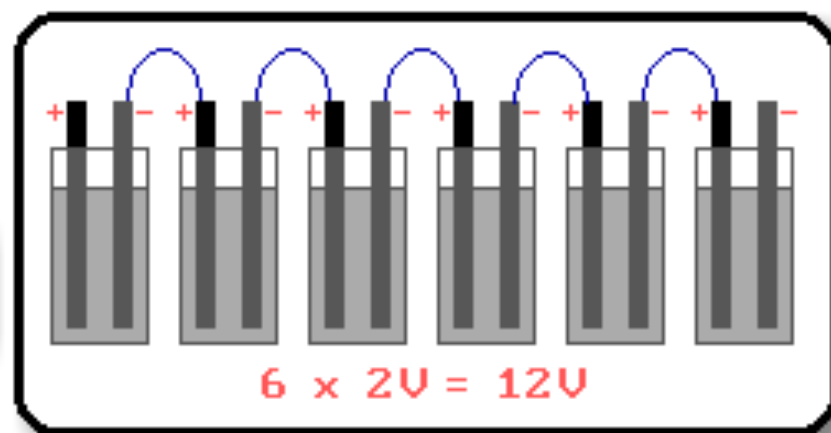
Ánodo



Cátodo



Reacción Global



Celdas de combustible

Convierte la energía de combustión directamente en energía eléctrica.

Ejemplos: naves espaciales y submarinos no nucleares

Reacción:

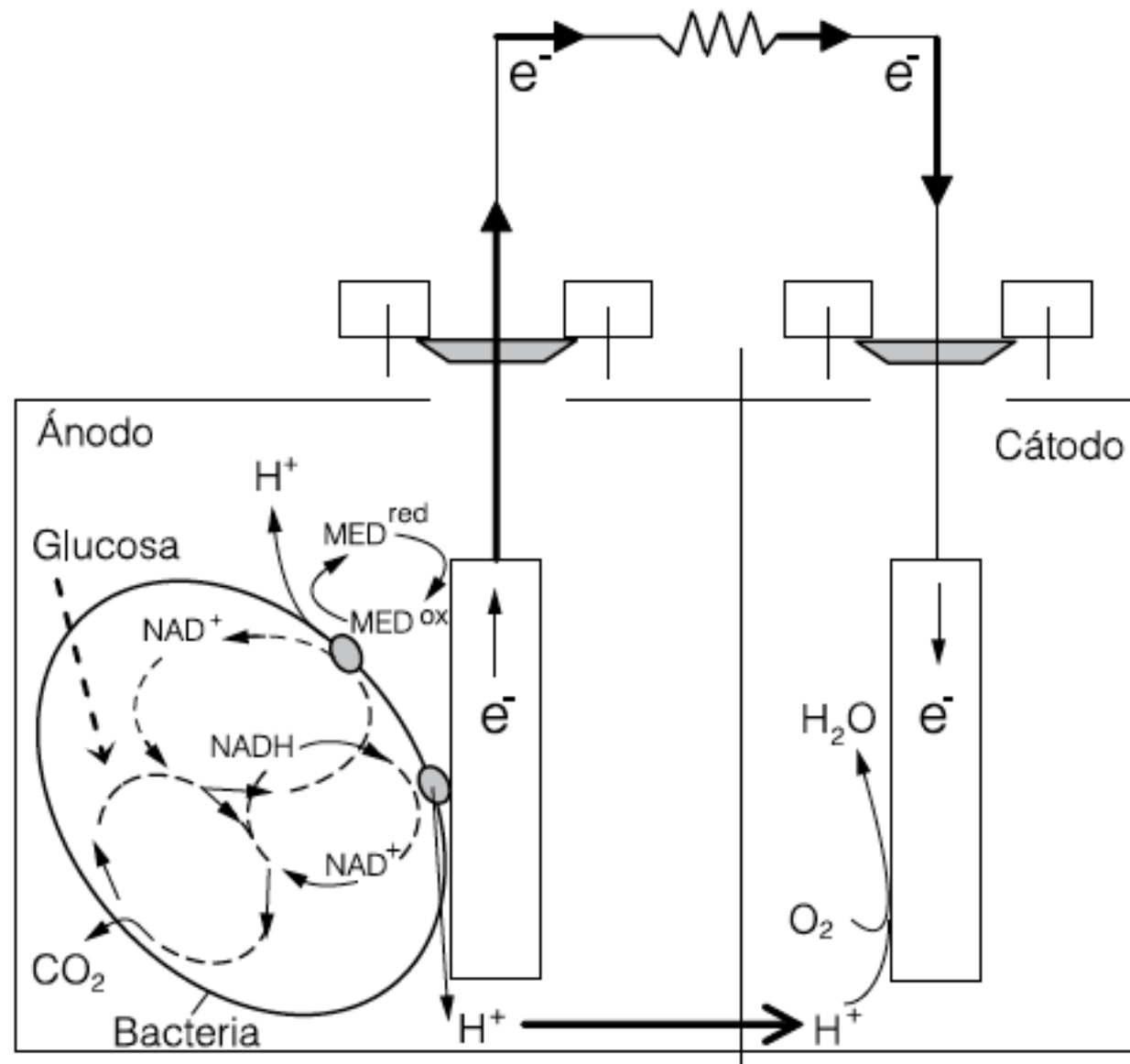


Reacción global:



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)

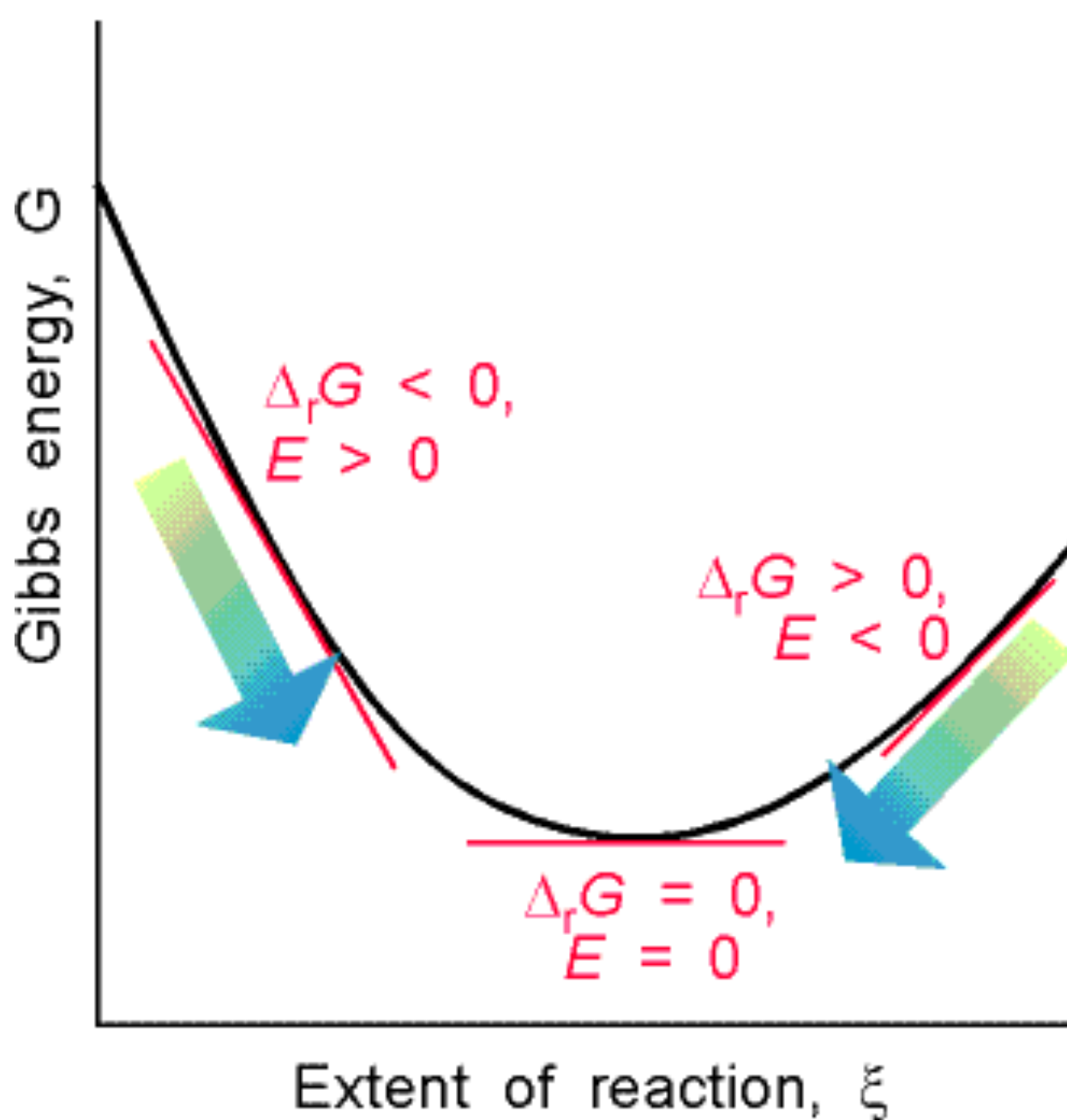
E: diferencia de potencial

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

z: # de e^- transferidos por molécula

F: constante de Faraday (= 96500 Coulomb mol⁻¹)

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

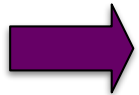


ΔG , ΔS y ΔH en términos de E

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

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

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

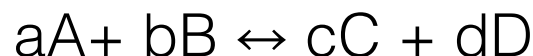


$$\boxed{\Delta H_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P}$$

ΔG , ΔS y ΔH 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: $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{HBr}_{(\text{aq})}|\text{AgBr}_{(\text{s})}|\text{Ag}_{(\text{s})}$

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

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

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

Calcule $\Delta_r G^\theta$ a 298 K

$$\Delta_r G_m = - zFE$$

Calcule $\Delta_r H^\theta$ a 298 K

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

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

Calcule $\Delta_r S^\theta$ a 298 K

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

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