

Celdas electroquímicas: “Celda galvánica”

Introducción.

La electroquímica es una rama de la química que se desarrolló a inicios de 1800 con la aparición de la pila de Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, sin embargo, para los años de 1791 ya había indicios de esta rama de la química cuando Luigi Galvani experimentó con los músculos de una rana a los cuales conectaba dos superficies metálicas.

Los primeros estudios de Alessandro Volta consistieron en construir un dispositivo formado por un cartón mojado en salmuera (disolución concentrada de cloruro de sodio en agua) en el que de un lado del cartón se colocaba una pieza de cobre metálico mientras que del otro lado la pieza metálica era de hierro, apareciendo, espontáneamente, de una intensidad de corriente eléctrica que iba de un metal al otro. Con esta observación experimental, Volta siguió probando disoluciones y metales hasta que llegó, en 1799, a la construcción de lo que hoy se conoce como la pila eléctrica Volta, la cual consiste en un apilamiento de sucesión de placas de zinc metálico, seguidas de cuero húmedo acidulado y placas de cobre, en donde el zinc correspondía a la terminal negativa de la pila y el cobre a la terminal positiva.

Como toda reacción química, la concentración de las especies va cambiando con el paso del tiempo, ya que algunas de ellas se reducen, disminuyendo la concentración de iones en el medio líquido, ya sea por el cambio en el estado de oxidación o por la formación de un sólido o un gas, y algunas otras incrementarán su concentración en el medio líquido por efecto de los procesos de oxidación de las superficies metálicas (electrodo); sin embargo, el avance de la reacción alcanzará una situación en la que ya no se producen cambios significativos en el proceso.

En el caso de los sistemas electroquímicos, siempre es requerido que una especie se reduzca y otra se oxide, lo cual requerirá de por lo menos de dos interfaces o electrodos, uno en donde tendrá lugar la ganancia de electrones, proceso de reducción, y otro en donde tendrá lugar la pérdida de electrones, proceso de oxidación. Al primero de estos electrodos lo denominamos cátodo (en donde sucede la reducción) mientras que al segundo lo denominamos ánodo (en donde sucede la oxidación).

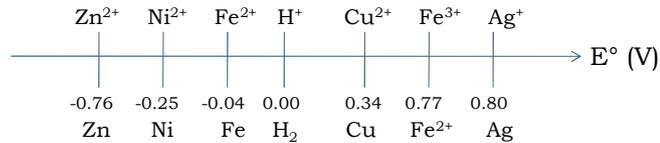
Para predecir cuándo sucederá de forma espontánea el proceso de oxidación y reducción, es requerido emplear una escala electroquímica, la cual es una escala en la que se muestran las reacciones de reducción de diversas especies. Comúnmente, en química, tomamos como referencia el potencial de reducción de la especie $H^+(ac)$, a $pH = 0$, en donde se establece que el potencial es de $0.0 V$; sin embargo, debe tenerse cuidado pues en la práctica, puede emplearse como referencia a cualquier otra especie.



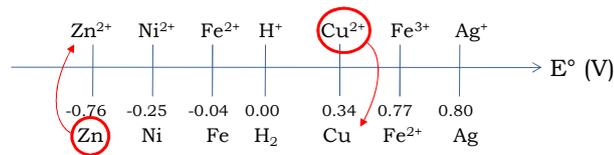
Con base en el potencial de reducción, referido como potencial normal de reducción estándar, se pueden comparar a otras especies para generar la escala electroquímica. A continuación enlistamos algunas especies con su potencial normal de reducción estándar, con base al electrodo de hidrógeno.



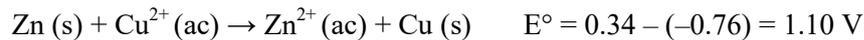
Estos potenciales se acomodan en una lineal, que incrementa a la derecha, en donde, para cada par, se pone a la especie oxidada en la parte superior y a la especie reducida en la parte inferior.



Para predecir cuál será la reacción espontánea, se traza una línea recta, de pendiente positiva, desde una especie reducida a una especie oxidada. Por ejemplo, a continuación mostramos la reacción espontánea entre Zn metálico y el catión Cu^{2+} , lo cual producirá, cationes de Zn, Zn^{2+} , así como cobre metálico.



Para determinar el potencial eléctrico de esta reacción de oxidación y reducción espontánea, se procede con al resta de los potenciales normales de reducción estándar, restando al potencial de la especie que se reduce el potencial de la especie que se oxida.



Dado lo anterior, podemos establecer que si el potencial de la celda, obtenido mediante la resta, es positivo, entonces la reacción será termodinámicamente espontánea.

Una alternativa para analizar la espontaneidad de una reacción química es mediante la determinación de la energía libre de Gibbs, ΔG° , y la relación con el potencial de la celda, E_{celda} , la cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -n F E_{\text{celda}}$$

En donde el término n corresponde con el número de electrones transferidos (el cual puede emplearse para relacionarse con la intensidad de corriente eléctrica), F es la constante de Faraday que puede obtenerse mediante el producto del número de Avogadro por la carga eléctrica fundamental, $N_{\text{A}}e = F$, y E_{celda} es el potencial de la reacción de oxidación reducción.

De esta forma, si se conocen las energías libres de Gibbs de las especies involucradas en la reacción y, empleando una extensión de la ley de Hess, el valor de ΔG° es negativo, entonces la reacción será espontánea. Por ejemplo, sabemos que las energías libres de Gibbs para las especies, Cu(s) y Zn(s) , el valor es de 0.0 kJ/mol, mientras que para las especies $\text{Cu}^{2+} (\text{ac})$ y $\text{Zn}^{2+} (\text{ac})$, es de 64.98 kJ/mol y -147.21 kJ/mol, respectivamente.

Al sumar las energías libres de Gibbs de las especies asociadas a productos y restar la suma de las energías libres de Gibbs de las especies asociadas a los reactivos, obtenemos un valor de -212.19 kJ/mol, por lo que la reacción será termodinámicamente espontánea.

De hecho, es posible determinar el potencial de la celda mediante el uso de la ecuación $\Delta G^\circ = -n F E_{\text{celda}}$, considerando que debe convertirse la energía libre de Gibbs a J/mol.

Al despejar de la ecuación el potencial de celda y sustituir los valores, con n igual a dos electrones, tenemos:

$$E_{celda} = \frac{-\Delta G^\circ}{n F} = \frac{-(-212.19 \times 10^3)}{2 (6.022 \times 10^{23})(1.602 \times 10^{-19})} = 1.10 \text{ V}$$

Ahora bien, para medir cómo va cambiando el potencial de la celda como función de la concentración de las especies, podemos recurrir a la ecuación de Nernst.

$$E = E^\circ - \frac{R T}{n F} \ln \frac{[Productos]}{[Reactivos]}$$

En donde n representa el número de electrones transferidos en la celda electroquímica. Sustituyendo el valor de la constante de los gases ideales (8.31 J/molK), la temperatura (298.15 K), la constante de Faraday (96485.33 C/mol) y aplicando la equivalencia entre logaritmo natural y logaritmo base diez ($\ln = 2.303 \log$), tenemos:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Productos]}{[Reactivos]}$$

Resultados del procedimiento experimental.

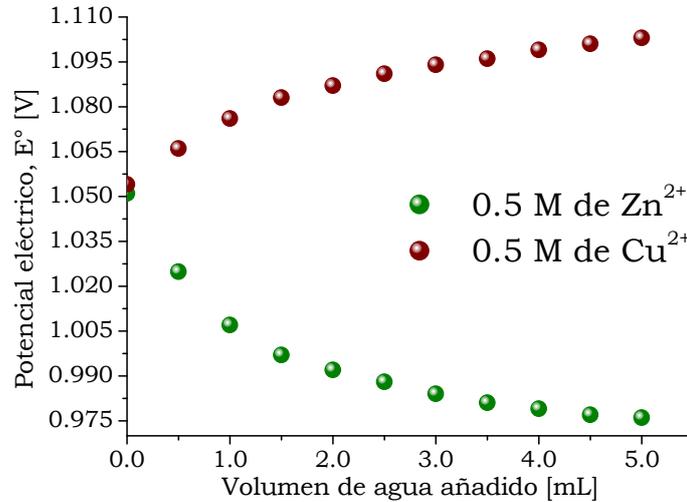
En los resultados que mostramos en la tabla 1, se emplearon dos celdas electroquímicas diferentes. En una se mantuvo fija la concentración de Zn^{2+} (0.5 M) y la concentración de Cu^{2+} era variable entre medida y medida. En la otra, la concentración de Cu^{2+} (0.5 M) es fija pero la concentración de Zn^{2+} es variable entre medidas.

El procedimiento, mediante el cual se fue variando la concentración, consistió en adicionar 0.5 mL de agua a un medio que originalmente tenía 10.0 mL de la disolución de concentración 0.5 M. Con cada adición de agua, se realiza la lectura del potencial eléctrico con el multimedidor.

Tabla 1. Potencial eléctrico de la celda electroquímica como función de la concentración.

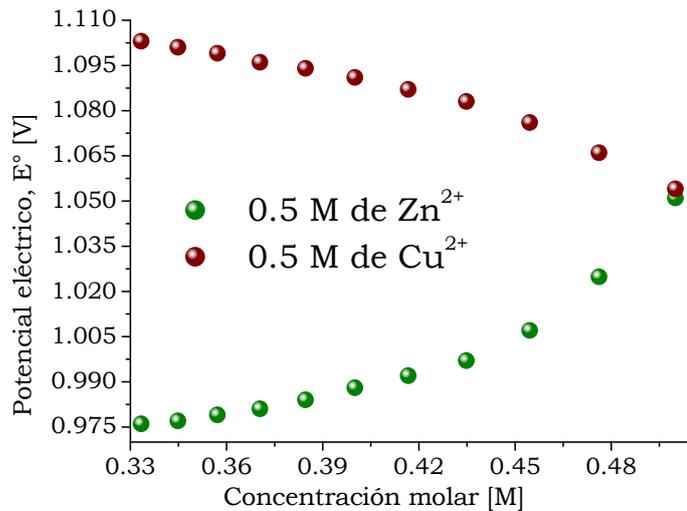
Volumen de agua añadido (mL)	Potencial eléctrico ($E \pm 0.001$) V	
	Concentración fija de Zn^{2+} (0.5 M)	Concentración fija de Cu^{2+} (0.5 M)
0.0	1.054	1.051
0.5	1.066	1.025
1.0	1.076	1.007
1.5	1.083	0.997
2.0	1.087	0.992
2.5	1.091	0.988
3.0	1.094	0.984
3.5	1.096	0.981
4.0	1.099	0.979
4.5	1.101	0.976
5.0	1.103	0.973

Al analizar el comportamiento del potencial eléctrico como función de la cantidad de agua añadida, se obtiene la gráfica 1.



Gráfica 1. Potencial eléctrico como función de la cantidad de agua añadida.

También podría realizarse un gráfico de potencial eléctrico como función de la concentración de la disolución que es variable, Gráfica 2.



Gráfica 1. Potencial eléctrico como función de la concentración variable de una de las disoluciones.

Como puede observarse, independientemente del gráfico que se realice, la tendencia entre los datos experimentales no es lineal, por lo que si se desea aplicar el método de mínimos cuadrados, deberá realizarse un cambio de variable.

Bibliografía.

- Poveda Ramos, G.; *Dos siglos de electroquímica (1800-2000)*. Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia, 2010.
- Gileadi, E.; *Physical electrochemistry: fundamentals, technique and applications*. Wiley-VCH. EUA, 2011.
- Castellan, G. W.; *Fisicoquímica*. Primera edición. Editorial Addison Wesley Iberoamericana. México, 1987.