



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

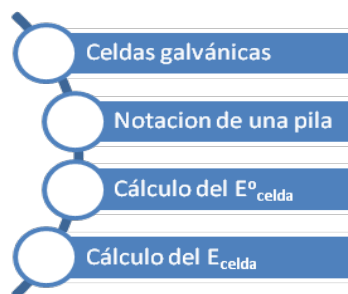
## Celdas galvánicas o voltaicas

<b>Apellidos, nombre</b>	Atienza Boronat, M <sup>a</sup> Julia (matien@qim.upv.es) Herrero Villén, M <sup>a</sup> Asunción (maherrero@qim.upv.es) Noguera Murray, Patricia (pnoguera@qim.upv.es) Tortajada Genaro, Luis A. (luitorge@qim.upv.es) Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@qim.upv.es)
<b>Departamento</b>	Departamento de Química
<b>Centro</b>	ETSIAMN (Universitat Politècnica de València)



## 1. Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje, estudiarás conceptos básicos sobre los procesos redox y las celdas electroquímicas. El esquema a seguir es el siguiente:



## 2. Introducción

Las reacciones **redox** son procesos donde la energía que se libera en una reacción espontánea puede transformarse en energía eléctrica.

El dispositivo donde tiene lugar este tipo de proceso recibe el nombre de pila o celda galvánica, y son un tipo de las llamadas celdas electroquímicas.

Las pilas electroquímicas pueden ser:

- galvánicas o voltaicas en las que se produce una reacción química espontánea y se genera energía eléctrica.
- electrolíticas en las que se produce una reacción química no espontánea, siendo necesario aportar energía eléctrica.

En este objeto de aprendizaje vamos a estudiar las celdas galvánicas o voltaicas.

## 3. Objetivos

- Establecer en las celdas galvánicas el ánodo, cátodo, signo de los electrodos, sentido del flujo de los electrones y el de los iones en el puente salino.
- Conocer los distintos tipos de electrodos.
- Calcular la diferencia de potencial (ddp) de una celda voltaica.



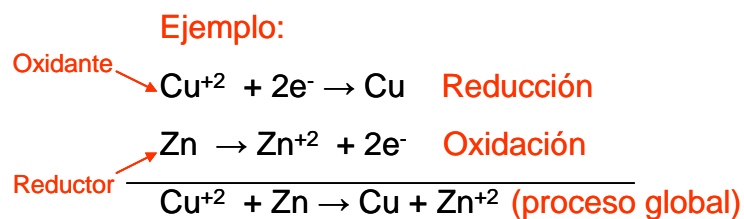
## 4. Desarrollo

Los procesos redox, presentan la particularidad de que las reacciones que tienen lugar se pueden realizar estando los reactivos en contacto en un mismo recipiente, o bien separados por un espacio y unidos solamente por una conexión eléctrica y un puente salino.

Este dispositivo constituye lo que se llama una celda galvánica, voltaica, o simplemente una pila, y son celdas electroquímicas en las que se produce una reacción química espontánea y se genera energía eléctrica.

### 4.1. Pilas galvánicas

En el proceso global espontáneo:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ , intervienen dos pares redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . A la vista del proceso que tiene lugar, el Zn **se oxida** y es el **reductor**, mientras que el  $\text{Cu}^{2+}$  es el **oxidante** ya que se **reduce**.



Esta reacción redox puede realizarse en una celda galvánica (Fig.1), que consiste en dos vasos de reacción, uno de los cuales contiene una disolución acuosa de  $\text{Cu}^{2+}$  y una barra metálica de Cu y el otro, una disolución de  $\text{Zn}^{2+}$  y una barra metálica de Zn. Se conectan ambas disoluciones por medio de un "puente salino", que contiene un electrolito en disolución (p.e. KCl). Cuando se unen las dos barras metálicas (Cu y Zn) con un hilo conductor, tiene lugar la reacción química de forma espontánea. Este hecho puede evidenciarse conectando un voltímetro entre las barras de Cu y Zn y observando la ddp generada.

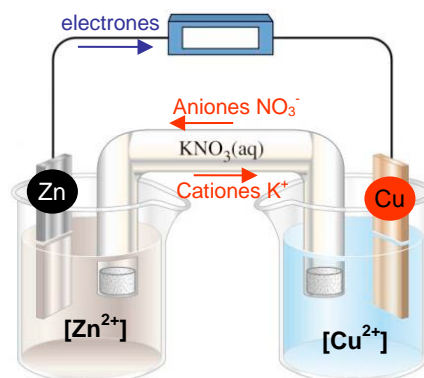


Figura 1. Celda galvánica



#### 4.1.1. ¿Qué está ocurriendo en la pila?

- La barra de Zn empieza a disolverse y la concentración de  $Zn^{2+}$  en la disolución aumenta. La reacción que tiene lugar es la oxidación del Zn:  
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ .
- La disolución de cobre es cada vez menos concentrada, formándose una deposición de Cu en la barra de dicho metal sumergida en la disolución:  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ . Se observa que se produce un proceso de reducción.
- El proceso global que tiene lugar es:  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ .
- En el puente salino los iones positivos del electrolito ( $K^+$ ) van hacia el vaso donde tiene lugar el proceso de reducción y los iones negativos ( $NO_3^-$ ) hacia el vaso donde tiene lugar el proceso de oxidación. La misión del puente salino es mantener la electroneutralidad de las disoluciones.
- A medida que pasa el tiempo hay una disminución en la diferencia de potencial que marca el voltímetro, hasta que éste indica que no pasa corriente, la pila se agota.

#### 4.1.2. Partes de una pila

Todas las pilas son iguales en cuanto a su funcionamiento, por lo que se estableció una nomenclatura común a todas ellas. Así, la pila en estudio y cualquier otra pila constan de las siguientes partes:

- **Las barras metálicas (en este caso de Cu y Zn)** sumergidas en las disoluciones se denominan **electrodos**. Son las superficies donde tienen lugar los procesos de oxidación y reducción.
- El electrodo donde se produce **la oxidación** se denomina **ÁNODO** y tiene **signo negativo** porque se acumulan los electrones procedentes de la oxidación.
- Al electrodo donde se produce la reducción se le denomina **CÁTODO** y tiene **signo positivo** porque consume los electrones tan pronto como llegan, procedentes del ánodo.
- Al conjunto del **electrodo** sumergido en su disolución se le denomina **semicelda**.
- Por el **circuito eléctrico** fluyen los electrones de ánodo a cátodo.
- **Puente salino**. En este caso es un tubo en U, que contiene una disolución de un electrolito fuerte ( $KNO_3$ ), cuya misión es mantener la electroneutralidad de la disolución. A través de él, los cationes (iones positivos) van al cátodo y los aniones (iones negativos) al ánodo.



## 4.2. Tipos de electrodos

Existen diferentes tipos de electrodos. Veamos los más utilizados en las celdas electroquímicas.

- **Metal/ion metálico.** Consiste en un metal sumergido en una disolución de sus iones. Este electrodo interviene en el proceso redox.

**ej. Zn/Zn<sup>2+</sup>:** consiste en un electrodo de Zn sumergido en una disolución que contiene Zn<sup>2+</sup>.

Electrodo: Zn      Par redox: Zn/Zn<sup>2+</sup>

- **Electrodo gas-ion. Ej. Pt | H<sub>2</sub>(g) | 2H<sup>+</sup>** : consiste en un electrodo inerte de Pt (no interviene en el proceso redox) sumergido en una disolución de protones en la que se borbotea hidrógeno.

Electrodo: Pt      Par redox: H<sub>2</sub>(g)/2H<sup>+</sup>

- **Electrodo metálico inerte.** Consiste en una tira o alambre de metal inerte, como el Pt, en contacto con una disolución que contenga una sustancia en dos estados diferentes de oxidación, por ejemplo Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.

a) si actúa como ánodo **Pt | Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>**

Electrodo: Pt      Par redox : Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>

b) si actúa como cátodo **Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> | Pt**

Electrodo: Pt      Par redox : Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>

## 4.3. Notación de una pila

Una pila se escribe esquemáticamente de la siguiente manera:

Ánodo | Electrolito anódico || Electrolito catódico | Cátodo

A | A<sup>+</sup>(ac, M) || C<sup>+</sup>(ac, M) | C

Se observa que hay una terminología específica para indicar como está montada la pila:

Sustancia: Fórmula Química (estado físico, concentración (M) y/o presión (atm))

| (barra vertical): Contacto entre fases diferentes

, (coma): Separa especies que se encuentran en la misma fase

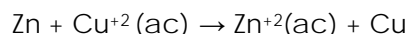
|| (doble barra): Puente salino

Ejemplos:

- a) La pila que venimos estudiando se escribiría como:

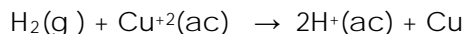
**Zn | Zn<sup>2+</sup>(1M) || Cu<sup>2+</sup>(1M) | Cu**

y la reacción que tendría lugar sería:

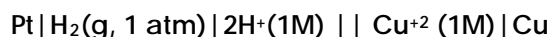




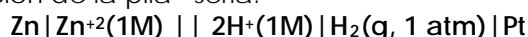
b) En el caso de una pila en la que la reacción que tiene lugar es:



El ánodo está formado por un electrodo de hidrógeno (con Pt como elemento inerte) y un electrodo de cobre como cátodo. La notación sería:



c) Si en una pila el electrodo de hidrógeno forma parte del cátodo, la notación de la pila sería:



Y por tanto La reacción:  $\text{Zn} + 2\text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

## 4.4. Cálculo del potencial estándar de una pila

El potencial estándar de una pila es fácil de establecer a partir de los potenciales de reducción estándar de los pares.

La condición estándar, hace referencia a procesos en los que la concentración de los iones en disolución es 1M y la presión de los gases que intervienen en el proceso es 1 atm.

En la tabla siguiente se muestran algunos potenciales de semirreacción. Estos se han determinado tomando como referencia el potencial de reducción del hidrógeno, al cual se le asigna arbitrariamente valor 0,0 V.

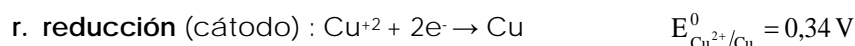
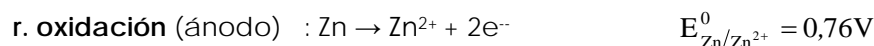
Semirreacción de reducción	Potencial estándar de reducción a 25 °C
$\text{Au}^{3+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+(\text{ac})$	+ 1,36 V
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	+ 0,77 V
<b><math>2 \text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})</math></b>	<b>0,00 V</b>
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40 V
$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	- 2,36 V

Por convenio, todas las semirreacciones son escritas como reducciones.

Se da signo negativo a los potenciales de reducción de los semipares que frente al electrodo normal de hidrógeno reducen los protones a  $\text{H}_2$ , y signo positivo a los potenciales de reducción de los semipares que frente al electrodo normal de hidrógeno oxidan el  $\text{H}_2$  a protón.



El potencial estándar de cualquier celda galvánica  $E^{\circ}_{\text{celda}}$ , es la suma del **potencial de oxidación** del par que se oxida y el **potencial de reducción** del par que se reduce:



En este caso, se observa que el potencial estándar de la pila cuando la concentración de los iones cobre y zinc es 1M, es positivo e igual a 1,1 V.

Aunque en este objeto de aprendizaje no se va a abordar la deducción de la misma, existe una relación entre  $\Delta G$  de una reacción y la ddp que origina ( $E_{\text{celda}}$ ):

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$$

En el caso de procesos redox espontáneos, dado que  $\Delta G < 0$ , el valor de la ddp será siempre positiva ( $E_{\text{celda}} > 0$ ).

En el proceso anterior observamos que el valor de  $E^{\circ}_{\text{celda}}$  es positivo, por ello podemos deducir que la reacción descrita tiene lugar espontáneamente en condiciones estándar.

## 4.5. Cálculo del potencial de una pila en condiciones no estándar

El potencial de una pila cuando nos encontramos en condiciones **no estándar**,  $E_{\text{celda}}$ , se puede calcular a partir de la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0,059}{n} \log Q \quad \text{Ecuación de Nernst}$$

en la que Q es la relación de concentraciones de productos y reactivos elevadas a los respectivos coeficientes estequiométricos.

Veamos un ejemplo en el que vamos a aplicar esta ecuación a la reacción redox anterior, considerando que la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución es 0,2 M y la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  es 0,01 M. El potencial de la pila, vendrá dado por la siguiente expresión:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$
$$E_{\text{celda}} = 1,1 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,01}{0,2} = 1,14\text{V}$$



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

## 5. Cierre

En este objeto de aprendizaje hemos visto qué es una celda galvánica, sus partes y como calcular el potencial de una celda en condiciones estándar.

## 6. Bibliografía

### 6.1. Libros:

[1] McMurry, J.E.; Fay, R.C.: "Química General" 5º edición. Ed Pearson Educación. Mexico, 2009, pág. 687–702

[2] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonette, C: "Química General" 10º edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág. 864-880