



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Pilas electrolíticas

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



1. Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje, conocerás otros tipos de pilas, como las celdas electrolíticas. El esquema a seguir es el siguiente:



2. Introducción

Las pilas electroquímicas pueden ser:

- **galvánicas o voltaicas:** en ellas se produce una reacción química espontánea y se transforma la energía química en energía eléctrica.
- **electrolíticas:** en ellas se produce una reacción química no espontánea cuando se aporta energía eléctrica.

En este objeto de aprendizaje vamos a estudiar las pilas electrolíticas.

En ocasiones interesa desarrollar, a nivel industrial, procesos no espontáneos, como es el caso de la obtención de algunos elementos (Al, Mg, F). Esto se consigue utilizando **las pilas electrolíticas**, en las que aplicando una energía eléctrica adecuada se produce una reacción química no espontánea.

3. Objetivos

- Dibujar una pila electrolítica indicando ánodo, cátodo, sentido del flujo de los electrones y el signo de los electrodos.
- Calcular el voltaje que debe aplicarse para producir una determinada reacción a través de un proceso electrolítico.
- Establecer la diferencia entre una pila galvánica y una electrolítica.

4. Desarrollo

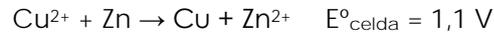
En este objeto de aprendizaje, verás las pilas electrolíticas, en las que al aplicar una corriente eléctrica se produce un proceso no espontáneo.

4.1. Celdas electrolíticas

En **las celdas electrolíticas** se produce una reacción química no espontánea cuando se aporta energía eléctrica. En este tipo de celda sucede el proceso contrario al de una celda galvánica.



Si en la **celda galvánica** (Fig. 1a) ocurre la reacción espontánea:



en la **pila electrolítica** (Fig. 1b) se produce el proceso contrario:



Como vemos, este último proceso no es espontáneo, ya que el potencial de la celda es negativo.

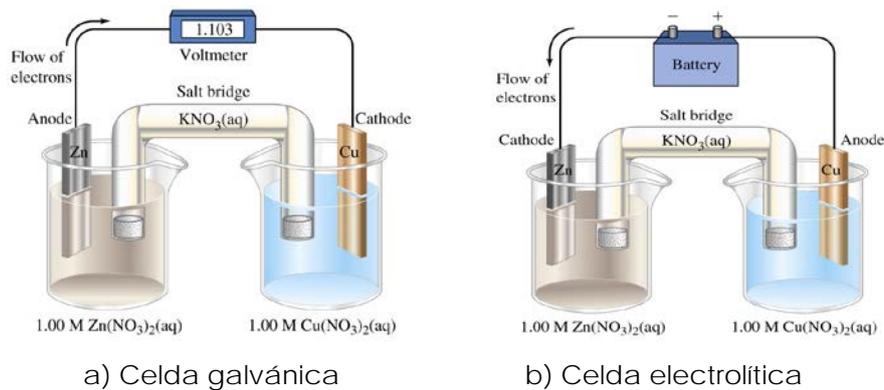


Fig. 1: Representación de (a) una celda galvánica y (b) una electrolítica

4.2. ¿Cómo conseguir que se produzca el proceso no espontáneo?

- Para invertir el proceso espontáneo se debe aportar energía eléctrica mediante una fuente de corriente externa (por ejemplo, una batería). En nuestro ejemplo, la ddp que se debe aplicar debe ser superior a 1,1 V.

- La conexión con dicha fuente será: el polo **positivo** de la pila galvánica (Cu en este caso) con el **positivo** de la batería y el **negativo** (el Zn) con el **negativo**.

En esta pila el **ánodo** es la barra de cobre (porque se oxida) y tiene signo **positivo** y la reacción que tiene lugar es:



Como el ion cinc se reduce, la barra de Zn es el **cátodo** y tiene signo **negativo**:





En el siguiente cuadro se resumen las características de ambos tipos de celdas y qué relación existe entre ambas:

Celda galvánica		Celda electrolítica	
Se produce la reacción espontánea y se genera electricidad		Se produce un proceso no espontáneo aplicando electricidad	
ánodo (-) : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	cátodo(+): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	ánodo (+): $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	cátodo(-): $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$
Proceso global: $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ $E^{\circ}_{\text{celda}} = 1,1 \text{ V} \Rightarrow \Delta G^{\circ} < 0$ proceso espontáneo		Proceso global: $Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ $E^{\circ}_{\text{celda}} = -1,1 \text{ V} \Rightarrow \Delta G^{\circ} > 0$ proceso no espontáneo	

4.3. Ejemplo

Se tiene una pila constituida por un electrodo de Ag sumergido en una disolución que contiene iones Ag^+ , (par redox Ag^+/Ag) y un electrodo de grafito sumergido en una disolución que contiene iones Co^{3+} y Co^{2+} (par redox Co^{3+}/Co^{2+})

- Escribir las semirreacciones y la reacción global cuando se produce el proceso espontáneo y no espontáneo en condiciones estándar
- Indicar el sentido de flujo de los electrones y cátodo/ánodo en la pila espontánea y en la pila electrolítica
- Calcular el potencial mínimo que debe aplicarse con la fuente externa para que se produzca la reacción no espontánea en condiciones estándar

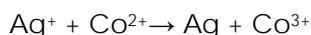
Datos: $E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = 0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,82 \text{ V}$

Razonamiento o proceso a seguir

a) Dados los potenciales estándar, $E^{\circ}_{Ag^+/Ag} < E^{\circ}_{Co^{3+}/Co^{2+}}$, la **reacción espontánea** que se produce es la oxidación de la plata metálica:

$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ y la reducción del ion Co^{3+} : $Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$. Por tanto, el **proceso global** es: $Ag + Co^{3+} \rightarrow Ag^+ + Co^{2+}$

Si se quiere obtener el proceso inverso, se conecta el polo positivo de una fuente externa al electrodo de grafito y el negativo con el electrodo de plata, originándose la reducción del ion Ag^+ ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$) y la oxidación del ion Co^{2+} ($Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e^-$), siendo el **proceso no espontáneo**:

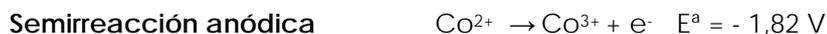


b) En la pila espontánea o galvánica, el flujo de electrones va desde el electrodo de plata (ánodo) al de grafito (cátodo).

En la pila electrolítica (**proceso no espontáneo**), el flujo de electrones se produce desde el electrodo de grafito (ánodo) al de Ag (cátodo)



c) El potencial mínimo que ha de aplicarse con la fuente externa para que se produzca la reacción no espontánea, se calcula de la siguiente forma:



La variación del potencial de la celda negativa, indica que se trata de un proceso no espontáneo y para que se produzca dicho proceso la fuente externa debe proporcionar un voltaje superior a 1,02 v

Actividad: A la vista de lo descrito en el razonamiento anterior, rellena la siguiente tabla:

Celda galvánica Tipo de proceso: ¿espontáneo o no espontáneo?	Celda electrolítica Tipo de proceso: ¿espontáneo o no espontáneo?
Ánodo (-): Cátodo (+):	Ánodo (+): Cátodo (-):
Semirreacciones (SR) Ánodo (-): Cátodo (+):	Semirreacciones (SR) Ánodo (+): Cátodo (-):
Flujo de electrones	Flujo de electrones
Proceso global:	Proceso global:

Solución:

Celda galvánica Tipo de proceso: espontáneo	Celda electrolítica Tipo de proceso: no espontáneo
Ánodo (-): electrodo de plata (Ag) Cátodo (+): electrodo de grafito	Ánodo (+): electrodo de grafito Cátodo (-): electrodo de plata (Ag)
Semirreacciones (SR) ánodo (-) : $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ cátodo(+): $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	Semirreacciones (SR) ánodo (+): $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{e}^-$ cátodo(-): $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
Flujo de electrones: de ánodo (Ag) a cátodo (grafito)	Flujo de electrones: de ánodo (grafito) a cátodo (Ag)
Proceso global: $\text{Ag} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Co}^{2+}$ $E^{\circ}_{\text{celda}} = 1,02 \text{ V} \Rightarrow \Delta G^{\circ} < 0$ proceso espontáneo	Proceso global: $\text{Ag}^+ + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ag} + \text{Co}^{3+}$ $E^{\circ}_{\text{celda}} = -1,02 \text{ V} \Rightarrow \Delta G^{\circ} > 0$ proceso no espontáneo



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

5. Cierre

En este objeto de aprendizaje se han visto las celdas electrolíticas y su comparación con las galvánicas.

6. Bibliografía

6.1. Libros:

[1] McMurry, J.E.; Fay, R.C.: "Química General" 5º edición. Ed Pearson Educación. Mexico, 2009, pág. 716-717

[2] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonette, C: "Química General" 10º edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág. 896-899