

TRATAMIENTO TERMODINÁMICO EN UNA CELDA ELECTROQUÍMICA FUERA DEL EQUILIBRIO

Belén Rosa Larrieu, Nayla Lores, Sandra L. Quiroga, Luis J. Perissinotti*

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Funes 3350, Mar del Plata (7600)

* Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)
perissin@gmail.com

Consideraciones generales

Las celdas electroquímicas poseen tres estados de funcionamiento [1] separados por las situaciones límites (SL) del equilibrio electroquímico y el cortocircuito, ellos son:

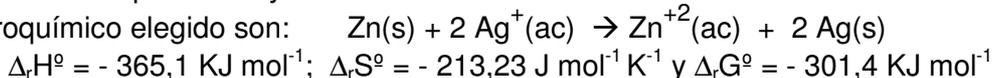
1. Celda electrolítica
SL 1-2 Celda en equilibrio electroquímico (corriente $I = 0$)
2. Celda galvánica o pila
SL 2-3 Celda en cortocircuito (Potencial $\Delta\phi = 0$)
3. Celda galvánica asistida

En este trabajo se presenta el tratamiento termodinámico y los resultados experimentales que caracterizan los tres modos de funcionamiento y la evolución calorífica del sistema electroquímico:



Parte Experimental

La reacción espontánea y los valores de las funciones termodinámicas del sistema electroquímico elegido son:



$$\Delta_r H^\circ = -365,1 \text{ KJ mol}^{-1}; \Delta_r S^\circ = -213,23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ y } \Delta_r G^\circ = -301,4 \text{ KJ mol}^{-1}$$

El valor relativamente alto de $\Delta_r S^\circ$ es favorable para apreciar el comportamiento endotérmico del sistema en ciertas condiciones, como se deducirá más adelante.

Convencionalmente, para la celda galvánica o pila $I > 0$ y $\Delta\phi > 0$.

Los electrodos se construyeron con un alambre de Ag en forma de espiral y un disco de Zn amalgamado para minimizar el desprendimiento de H_2 . La solución de Zn^{+2} fue espesada con gelatina para evitar la mezcla con la solución de Ag^{+} en el diseño experimental utilizado, sin puente salino.

La curva I vs. $\Delta\phi$, se determinó utilizando un potencióstato en el cual los valores de I se obtuvieron registrando el máximo de corriente y variando el potencial aplicado en forma simétrica respecto de la F.E.M (ΔE) siguiendo la secuencia ΔE , $\Delta E + 100 \text{ mV}$, $\Delta E - 100 \text{ mV}$, $\Delta E + 200 \text{ mV}$, $\Delta E - 200 \text{ mV}$, ..., para evitar cambios apreciables en la composición del sistema y la polarización del mismo por tiempos mayores a 10 segundos.

Las medidas de temperatura se realizaron utilizando termómetros digitales, un termostato, y un calorímetro cuya constante fue determinada experimentalmente al igual que la constante calorimétrica ($C_{SE} = \sum m_i c_{pi}$) del sistema electroquímico.

Tratamiento termodinámico

Considerando la ecuación general $dU = \delta Q + \delta w$, para un sistema a P y T constantes donde δw comprende el trabajo mecánico de expansión ($-P_{\text{ext}} dV$) y el trabajo

eléctrico ($-\Delta\phi I dt$), y además, no se desprenden gases ($P_{ext} = P_{sistema} = P$) se deduce que:

$$dG|_{P,T} = \delta Q - \Delta\phi I dt - TdS = \Delta_r G d\xi \quad (1)$$

$d\xi$ es el grado de avance de la reacción.

Aplicando en esta ecuación el 2do Principio expresado en términos de cambios de entropía debidos a causas externas e internas [2,3]: $dS = d_e S + d_i S$, con $d_e S = T^{-1}\delta Q$ y $d_i S \geq 0$:

$$\Delta_r G d\xi = -\Delta\phi I dt - Td_i S \quad (2)$$

Según las leyes de Faraday, $I dt = dq = nF d\xi$, entonces:

$$\frac{1}{nF} \Delta_r G I dt = -\Delta\phi I dt - Td_i S \quad (3)$$

En el equilibrio electroquímico, $d_i S = 0$ para corrientes muy pequeñas, y $\Delta\phi = \Delta E$, resultando la conocida ecuación $\Delta_r G = -nF \Delta E$ y (3) puede escribirse:

$$-\Delta E I dt = -\Delta\phi I dt - Td_i S \quad (4)$$

Definiendo la polarización de la celda electroquímica como $\hat{E} = \Delta\phi - \Delta E$, resulta:

$$\hat{E} I = -T \frac{d_i S}{dt} \leq 0 \quad (5)$$

El diferencial de tiempo dt siempre es > 0 , $d_i S = 0$ en los procesos reversibles y $d_i S > 0$ en los procesos irreversibles.

Las características de cada uno de los modos de funcionamiento se resumen en la siguiente tabla. Los signos de I se derivan de la ecuación (5).

Modo	Voltaje	Corriente	Grado de avance de la reacción	Trabajo eléctrico	Signo de los electrodos
Celda Electrolítica	$\Delta\phi > \Delta E$	$I < 0$	$\xi < 0$	$w_e > 0$	Cátodo (-) Anodo (+)
Celda Galvánica	$0 < \Delta\phi < \Delta E$	$I > 0$	$\xi > 0$	$w_e < 0$	Cátodo (+) Anodo (-)
Celda Asistida	$\Delta\phi < 0$	$I > 0$	$\xi > 0$	$w_e > 0$	Cátodo (-) Anodo (+)

Para el intercambio de calor, planteamos:

$$dH|_P = c_p dT + \Delta_r H d\xi = \delta Q - \Delta\phi I dt \quad (6)$$

A $T = \text{constante}$, y considerando las Leyes de Faraday:

$$\frac{1}{nF} \Delta_r H I dt = \delta Q - \Delta\phi I dt \quad (7)$$

Luego,
$$\delta Q = \left(\frac{1}{nF} \Delta_r H + \Delta\phi \right) I dt \quad (8)$$

Definimos la potencia térmica $\mathcal{P}_T = \frac{\delta Q}{dt}|_{P,T}$, entonces:

$$\mathcal{P}_T = \left(\frac{1}{nF} \Delta_r H + \Delta\phi \right) I = (-\Delta E + \frac{1}{nF} T \Delta_r S + \Delta\phi) I = \left(\frac{1}{nF} T \Delta_r S + \hat{E} \right) I \quad (9)$$

En las celdas en las cuales predomina la caída óhmica del electrolito, $\Delta\phi = \Delta E - r_i I$.

Reescribiendo (9) en términos de la resistencia interna $r_i = \Delta E I_{cc}^{-1}$, constante, siendo I_{cc} la corriente de cortocircuito, resulta:

$$\mathcal{P}_T = \frac{1}{nF} T \Delta_r S I - r_i I^2 \quad (10)$$

Esta función cuadrática tiene un máximo en:

$$I_{MAX} = \frac{T \Delta_r S}{n F 2 r_i} \quad (11)$$

Según (11), si $\Delta_r S > 0$, I_{MAX} ocurre cuando el sistema funciona como celda galvánica y si $\Delta_r S < 0$, I_{MAX} ocurre cuando funciona como celda electrolítica.

$$\mathcal{P}_{T(I_{MAX})} = \frac{1}{4r_i} \left(\frac{T \Delta_r S}{n F} \right)^2 \quad (12)$$

Al ser $\mathcal{P}_{T(I_{MAX})} > 0$ resulta que en un entorno de I_{MAX} todo sistema electroquímico con $\Delta_r S \neq 0$ se comporta en forma endotérmica.

Resultados

Se verificó que la función característica del sistema es lineal en los tres modos de funcionamiento: $I = f(\Delta\phi) = I_{cc} - \frac{1}{r_i} \Delta\phi$.

I_{cc} y r_i dependen del diseño experimental (diámetro del tubo, altura de las soluciones, área de los electrodos).

A partir de curvas T vs. t se calculó la potencia térmica $\mathcal{P}_T = \left. \frac{\delta Q}{dt} \right|_{P,T} = C_{SE} \frac{dT}{dt}$

Referencias

1. Perissinotti, L. J.; Quiroga, S. L.; *Chem Educator*, 11, 84-87, 2006.
2. Kondepudi, D.; Prigogine, I.; *Modern thermodynamics*; John Wiley & sons, 1999, p. 88.
3. Brenet, J.; *Introduction a l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre*, Masson, Paris, 1980.