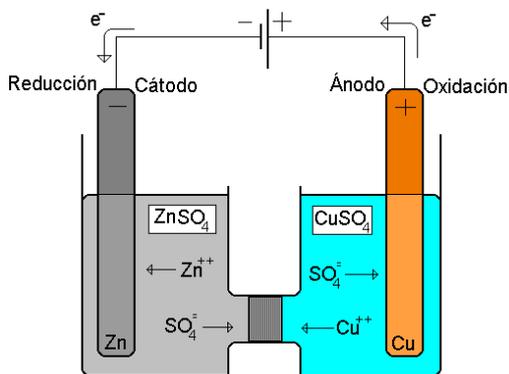


Sobre la superficie de una pila de 1.5 voltios se lee “No recargar. Peligro de explosión”. ¿A qué responde este aviso?, ¿qué ocurre en el interior de una de estas pilas para que la recarga pueda ocasionar una explosión?, ¿en qué consiste la recarga?, ¿por qué no aparece este mensaje en las pilas recargables?

Para encontrar respuestas a todos estos interrogantes partiremos de la pila Daniell, esa que consistía en un electrodo de Zn inmerso en una disolución de ZnSO_4 unido mediante un puente salino a un recipiente que contiene CuSO_4 y una placa de Cu. Cuando los electrodos se conectan externamente a un voltímetro se aprecia que el sistema genera alrededor de 1.1 V, un indicativo de que en esta pila las especies químicas *invierten* en generar electricidad.

La pila Daniell es también un buen ejemplo del proceso inverso, esto es, de uno en el que el uso de la electricidad sirve para obtener energía química. Si sustituimos el voltímetro por una fuente de alimentación (otra pila al fin y al cabo), al conectar el polo negativo de la fuente con el electrodo de Zn forzamos a que los electrones se concentren allí provocando la reducción de los iones Zn^{2+} de la disolución. De la misma manera, al estar conectado al polo positivo de la fuente, el electrodo de Cu representa un sumidero de carga negativa lo que habilita el proceso de oxidación de sus átomos que pasan a la disolución como Cu^{2+} . En definitiva, aplicando un potencial externo podemos hacer que la pila Daniell trabaje en sentido inverso, forzando el comportamiento espontáneo y obligando al sistema, contra su voluntad química, a obtener Zn metálico e ión Cu^{2+} . Cuando una pila galvánica invierte su comportamiento según lo descrito

obtenemos lo que se denomina una pila electrolítica.



Una pila reversible (que puede funcionar como pila galvánica y como pila electrolítica) de uso generalizado en la vida cotidiana es la batería que usan los coches. Se trata de un sistema que conecta seis pilas en serie que generan 2 V cada una (total de 12 V). En estas baterías los ánodos son estructuras de Pb mientras que los cátodos son de PbO_2 . Al funcionar como pila, tanto la reacción de oxidación como la de reducción

genera PbSO_4 en el seno de una disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Cuando el alternador del coche entra en funcionamiento y se invierte el funcionamiento de la pila, las reacciones que tienen lugar en cada electrodo reintroducen Pb y PbO_2 como colofón de un proceso reversible que puede durar años.

Pero no todas las reacciones que protagonizan el funcionamiento de una pila tienen el mismo comportamiento reversible. Y aquí conectamos con el inicio de este escrito. En aquella pila de 1.5 V, algunas de las reacciones que tienen lugar cuando se conecta a una fuente de alimentación externa no dan lugar a los reactivos originales y entre otros productos encontramos O_2 e H_2 , que al ser gaseosos se van acumulando peligrosamente hasta alcanzar una presión que logra romper el envoltorio de forma explosiva.

Bueno, entonces podemos afirmar que una pila electrolítica es, más o menos, una pila galvánica obligada a funcionar en sentido inverso al espontáneo. Se plantea ahora una cuestión. ¿Qué diferencia de potencial debemos aplicar para que aquella pila galvánica invierta su comportamiento y comience a funcionar como pila electrolítica?

Aquí podemos enlazar con aquel documento en el que comentábamos cómo debían calcularse los potenciales termodinámicos en las pilas. Decíamos allí que con una fuente de alimentación

y un potenciómetro podíamos regular el potencial aplicado hasta conseguir una intensidad de corriente nula en el circuito. Pues bien, cuando ocurre esto el potencial medido corresponde al de un proceso reversible en el que, desde un punto de vista macroscópico, no se aprecian cambios.

Pensemos. Si aplicando este potencial no se aprecian cambios, quizá se aprecien aumentándolo. En 1900 el químico orgánico suizo Julius Tafel recabó información experimental sobre el potencial que debía aplicar en diversos sistemas electroquímicos para que los productos de la actividad electrolítica fuesen apreciables. En todos los casos observó que la diferencia de potencial a aplicar debía ser mayor que el potencial termodinámico.

A la diferencia entre el potencial que debe aplicarse para observar cambios y el valor termodinámico se le denomina *sobrepotencial* (η). Y de la misma manera que los potenciales de semicelda se calculan por comparación con el electrodo de hidrógeno, del mismo modo se pueden medir los sobrepotenciales correspondientes a electrodos independientes.

Esta consideración ilustra el objetivo de la mayoría de los estudios que desarrollaremos a lo largo del tercer tema. Analizaremos lo que ocurre en *un único electrodo* de la pila. Abordaremos el estudio de cómo funciona ese electrodo e ignoraremos tanto la naturaleza como lo que ocurra en el contraelectrodo.

Cuando hablemos de corriente eléctrica de oxidación o de reducción no nos referiremos a la de un electrodo y su contraelectrodo respectivamente. Nos referiremos a la de un único electrodo en el que pueden darse ambos procesos.

Pongamos como ejemplo, de nuevo, la pila Daniell. Cuando funciona como pila galvánica dando rienda suelta a su comportamiento espontáneo, el electrodo de Zn actúa como ánodo. En él se hace evidente una corriente eléctrica derivada de la oxidación del Zn para dar Zn^{2+} . Los electrones quedan en el metal y fluyen por el circuito eléctrico exterior.

Cuando conectamos una fuente de alimentación aplicamos una corriente de electrones que se mueve en sentido opuesto al mencionado pero que no evita la corriente espontánea. Ambas corrientes coexisten y por tanto, en algunas regiones del electrodo de Zn éste comienza a comportarse como cátodo. Conforme aumentamos la diferencia de potencial aplicada, esta corriente a la que denominaremos *catódica* gana fuerza respecto a la espontánea (*anódica*). Cuando el amperímetro indique una intensidad nula, entonces podemos afirmar que la corriente catódica y la anódica son idénticas. Se ha alcanzado el equilibrio, pero cuidado, un equilibrio dinámico. El electrodo funciona como ánodo generando Zn^{2+} pero también como cátodo dando lugar a Zn metálico. En conjunto no se aprecian cambios porque ambos procesos tienen lugar a la misma velocidad.

En una reacción reversible todo parece sencillo, pero se requiere analizar profundamente el comportamiento anódico y catódico de un mismo electrodo para identificar situaciones no tan reversibles. Sólo así el científico puede prever las situaciones indicadas en las pilas comerciales: *No recargar. Peligro de explosión.*

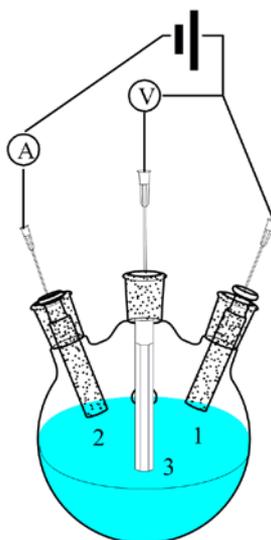
Situémonos de nuevo en 1900 en el contexto en el que trabajaba Tafel. Hasta ahora hemos visto que podemos realizar procesos electrolíticos usando simplemente dos electrodos. Pero cuando se trabaja con un sistema de dos electrodos para analizar lo que ocurre en uno de ellos, nos encontramos con problemas técnicos.

Uno de los parámetros que es vital controlar para estudiar lo que pasa en un sistema electroquímico es el potencial aplicado. Pero nos encontramos que existe una gran variedad de electrodos en los que es prácticamente imposible controlar dicho potencial porque cambia a medida que fluye la corriente. Los electrodos en los que se aprecia este comportamiento se denominan polarizables. Los electrodos no polarizables son los que modifican muy poco el potencial con el paso de la corriente. Trabajar con ellos es más sencillo, de hecho una de las razones por la que el electrodo de hidrógeno se escoge como referencia es precisamente ésta, su baja polarizabilidad.

Como la diferencia de potencial de una semirreacción no puede medirse directamente, la obtenemos por comparación con el electrodo de hidrógeno al que le asignamos arbitrariamente un potencial nulo. Evidentemente usamos el electrodo de hidrógeno con el criterio de que su potencial se mantiene constante. Pero si variase como lo hacen otros electrodos cuando por ellos pasa una corriente eléctrica, entonces no nos serviría como patrón de comparación. Estaríamos asignando un potencial nulo a algo que tendría valores diferentes en función de la cantidad de corriente que pasara por él. Aquí reside la importancia de la no polarizabilidad de ciertos electrodos. Encontraremos argumentos para conocer el nivel de polarizabilidad de los electrodos cuando desarrollemos la ecuación de Butler-Volmer.

Aunque la polarizabilidad del electrodo es un inconveniente, una forma de minimizar sus inconvenientes es reducir al máximo la corriente que circula por el electrodo. Esto se hace en el laboratorio trabajando con celdas de tres electrodos.

Los elementos que identificamos en estas celdas son, en primer lugar, el electrodo de trabajo (1 en la figura). Se trata de aquel que vamos a estudiar, el foco de nuestro estudio. Luego tenemos el electrodo de referencia (3 en la figura), un electrodo que nos servirá para controlar y medir fielmente el potencial aplicado. El dispositivo técnico requiere un voltímetro de alta impedancia que funciona prácticamente sin necesidad de que fluye una corriente entre el electrodo de trabajo y el de referencia. De esta manera evitamos problemas de polarizabilidad.



Finalmente tenemos el contraelectrodo también conocido como electrodo auxiliar (2 en la figura). Por aquí circula toda la corriente del circuito, concentrándose en este elemento todos los posibles problemas de polarizabilidad. Como en el electrodo de trabajo estudiaremos un comportamiento que puede ser anódico o catódico, necesitamos el contraelectrodo para completar el par redox. La reacción que pueda ocurrir aquí nos trae sin cuidado, sólo hay que

tener precaución para que los productos que puedan generarse en esta parte del dispositivo no interaccionen con el electrodo de trabajo.

Tafel trabajaba con celdas de tres electrodos pero también con una variable que debemos describir: la densidad de corriente (j) que se define como el cociente entre la intensidad de corriente y el área del electrodo de trabajo (I / A). Tafel encontró una relación fenomenológica entre esta variable y el sobrepotencial (η), esto es, el potencial que debía aplicar por encima del valor termodinámico para obtener productos de electrolisis. La relación se conoce como ecuación de Tafel,

$$\eta = a + b \ln j$$

Una relación que tardaría 30 años en encontrar una explicación teórica.