

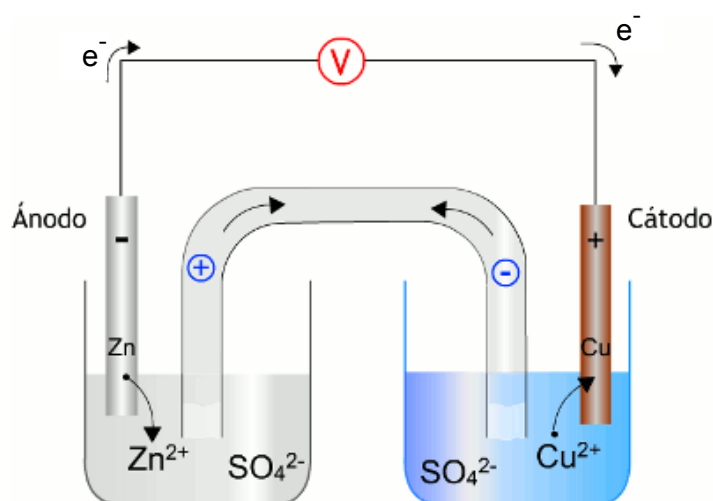
Electroquímica (II) Pilas. Potenciales redox

**IES La Magdalena.
Avilés. Asturias**

Las reacciones redox pueden ser utilizadas para producir diferencias de potencial entre dos puntos, entre los cuales puede circular una corriente eléctrica si se conectan mediante un conductor.

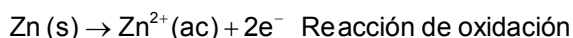
El montaje experimental para lograrlo puede verse en la figura. Como puede verse las semirreacciones de oxidación y reducción **se separan físicamente en dos vasos** que se conectan con un tubo en U, llamado *puente salino*, que contiene un electrolito cuyos iones no reaccionen con los electrodos o con las disoluciones. Debe de permitir la circulación de los iones de un vaso a otro sin que se mezclen las disoluciones, lo que se consigue tapando ambas ramas del tubo con algodón. Su misión (ver más adelante) es cerrar el circuito y mantener la neutralidad eléctrica de ambos vasos. Los electrones circulan del polo negativo al positivo a través del conductor que los conecta (aunque de ordinario se suponga, de forma convencional, que la corriente va del positivo al negativo). El voltímetro detecta la diferencia de potencial entre ambos vasos.

La combinación de electrodos que se muestra en la figura: electrodo de cinc/disolución de ZnSO_4 ; electrodo de Cu /disolución de CuSO_4 constituye la llamada pila o celda de **Daniell**⁽¹⁾ y fue dada a conocer en 1836. Proporciona un voltaje, bastante estable, de 1,10 V.



Pila o celda Daniell (1836)

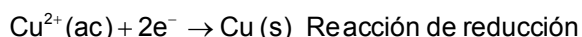
- **En el vaso de la izquierda** se introduce un electrodo de cinc en una disolución de ZnSO_4 produciéndose la oxidación de Zn a Zn^{2+} según:



Debido a la pérdida de electrones por los átomos de cinc se acumula carga negativa en el electrodo con lo que adquiere un potencial negativo. El metal se irá disolviendo poco a poco debido a que se transforma en iones Zn^{2+} que pasan a la disolución.

En una celda se denomina ánodo al electrodo en el que tiene lugar la oxidación.

- **En el vaso de la derecha** se introduce un electrodo de cobre en una disolución de CuSO_4 produciéndose ahora la reducción del Cu^{2+} a cobre metálico (Cu) según:



Como el electrodo está a un potencial positivo respecto al electrodo de cinc, los electrones fluyen hacia él, consumiéndose para reducir los iones Cu^{2+} , lo que mantiene la diferencia de potencial entre ambos electrodos. El cobre metálico se depositará sobre el electrodo de cobre.

En una celda se denomina cátodo al electrodo en el que tiene lugar la reducción.

⁽¹⁾ **John Frederic Daniell** (1790 - 1845) fue un químico y físico inglés.

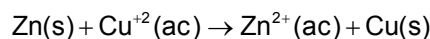
- **El puente salino** conecta ambos vasos y está lleno de una disolución de un electrolito (KCl). Los algodones que cierran ambas bocas impiden que las disoluciones se mezclen permitiendo, no obstante, que los iones circulen de un vaso a otro.

En el vaso de la izquierda ($\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$) saltan continuamente iones Zn^{2+} a la disolución. Esta, por tanto, adquirirá un exceso de carga positiva que impediría que nuevos iones positivos se incorporaran a la disolución. Esto se evita porque desde el puente salino se inyectan iones negativos que mantienen la neutralidad de la disolución de sulfato de cinc.

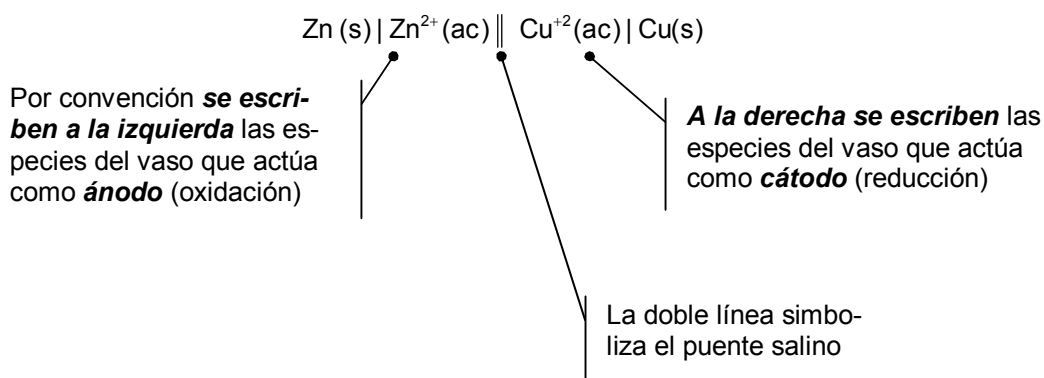
En el vaso de la derecha ($\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$) ocurre justamente lo contrario: al retirarse iones Cu^{2+} de la disolución, esta adquirirá un exceso de carga negativa (debido a la presencia de iones SO_4^{2-}) impidiendo que los iones Cu^{2+} se descarguen en el electrodo. El puente salino suministra iones positivos que, al pasar a la disolución de sulfato de cobre, mantienen la neutralidad de la misma.

El efecto neto del puente es establecer una comunicación entre ambos vasos y "cerrar el circuito", haciendo posible la circulación de los electrones por el circuito exterior.

- La reacción global para una celda Daniell es:



La notación para la celda, de forma abreviada, es:



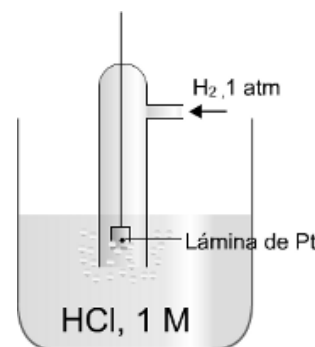
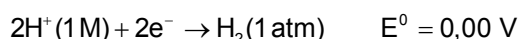
- La diferencia de potencial entre ambos electrodos, medido directamente con un voltímetro conectado a los polos (ver figura), coincide con la fuerza electromotriz de la celda (E). **La fuerza electromotriz (fem) depende de la naturaleza de los electrodos, de la concentración de las disoluciones y de la temperatura. Por eso las fem se tabulan en condiciones estándar: concentración 1,0 M y 25 °C y se notan como E°.**

Potenciales redox

Cuando se construye una pila y medimos la diferencia de potencial (o fem) que proporciona, determinamos la diferencia de potencial entre ambos electrodos, pero podría ser muy útil conocer los potenciales de cada uno de los electrodos, para lo cual es necesario fijar **un electrodo de referencia al cual se podría asignar un potencial cero de manera convencional.**

El **electrodo estándar de hidrógeno** (ver figura) es el electrodo de referencia.

Consta de hidrógeno gaseoso a presión de 1 atm que es adsorbido sobre una placa de platino. El conjunto se sumerge en una disolución acuosa de HCl 1,0 M a una temperatura de 25 °C. En estas condiciones (condiciones estándar) se toma como cero el potencial de reducción de la reacción:



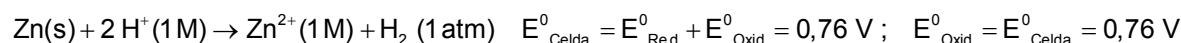
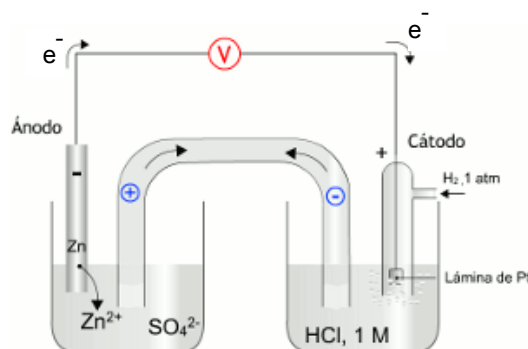
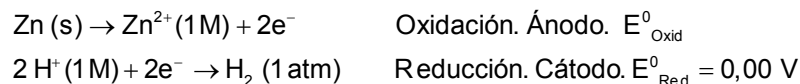
Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)

Si ahora combinamos el electrodo estándar de hidrógeno (EEH) con otros electrodos podemos tabular los potenciales normales de reducción (u oxidación) para cada uno de ellos, ya que **la fuerza electromotriz estándar de la celda se puede calcular sumando los potenciales estándar del cátodo (reducción) y el ánodo (oxidación).**

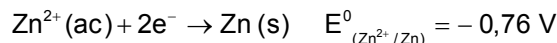
En la figura se muestra una celda formada por un electrodo de cinc en una disolución 1,0 M de ZnSO₄ y un electrodo de hidrógeno.

Para esta combinación el Zn se oxida, con lo que **el electrodo de cinc funcionará como ánodo, y el de hidrógeno se reduce, funcionando como cátodo.**

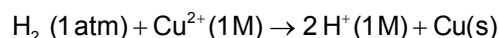
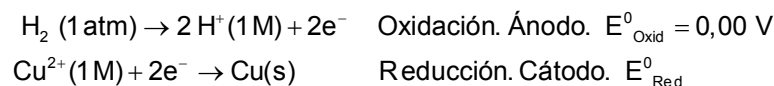
Las semirreacciones y la reacción global para la celda serán por tanto:



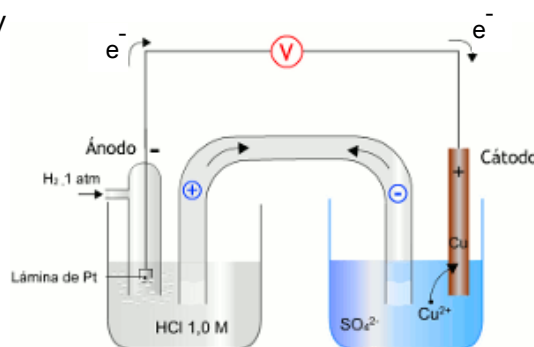
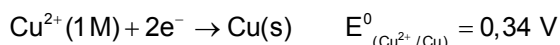
Normalmente **se tabulan los potenciales estándar de reducción.** Así que el potencial estándar de reducción para la correspondiente reacción de reducción (inversa) valdrá:



Cuando la celda está formada por un electrodo de cobre y otro de hidrógeno **es el electrodo de hidrógeno el que actúa como ánodo (oxidación)** y el de cobre como cátodo (reducción). Las reacciones correspondientes serán:



Así que el potencial estándar de reducción para la reacción de reducción valdrá:



Procediendo de forma análoga se pueden establecer los potenciales estándar de reducción para las diversas reacciones.

| Potenciales estándar de reducción | |
|--|-----------------------------------|
| Semirreacción | E° (V) |
| $F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(ac)$ | 2,87 |
| $Co^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Co^{2+}(ac)$ | 1,92 |
| $H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1,76 |
| $MnO_4^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$ | 1,70 |
| $Pb^{4+}(ac) + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}(ac)$ | 1,69 |
| $Au^{3+}(ac) + 3e^- \rightarrow Au(s)$ | 1,52 |
| $MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$ | 1,51 |
| $Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(ac)$ | 1,36 |
| $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$ | 1,33 |
| $O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1,23 |
| $MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O$ | 1,23 |
| $Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(ac)$ | 1,07 |
| $Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$ | 0,80 |
| $Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac)$ | 0,77 |
| $O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(ac)$ | 0,70 |
| $MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$ | 0,59 |
| $I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(ac)$ | 0,54 |
| $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(ac)$ | 0,40 |
| $Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ | 0,34 |
| $Cu^{2+}(ac) + e^- \rightarrow Cu^+(ac)$ | 0,16 |
| $Sn^{4+}(ac) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(ac)$ | 0,15 |
| $2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ | 0,00 |
| $Pb^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$ | -0,13 |
| $Sn^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$ | -0,14 |
| $Ni^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$ | -0,25 |
| $Co^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Co(s)$ | -0,28 |
| $Cd^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$ | -0,40 |
| $Fe^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ | -0,44 |
| $Cr^{3+}(ac) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$ | -0,74 |
| $Zn^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ | -0,76 |
| $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$ | -0,83 |
| $Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$ | -1,18 |
| $Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$ | -1,68 |
| $Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$ | -1,85 |
| $Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$ | -2,38 |
| $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$ | -2,71 |
| $Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$ | -2,76 |
| $Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$ | -2,89 |
| $Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$ | -2,91 |
| $K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$ | -2,93 |
| $Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$ | -3,05 |

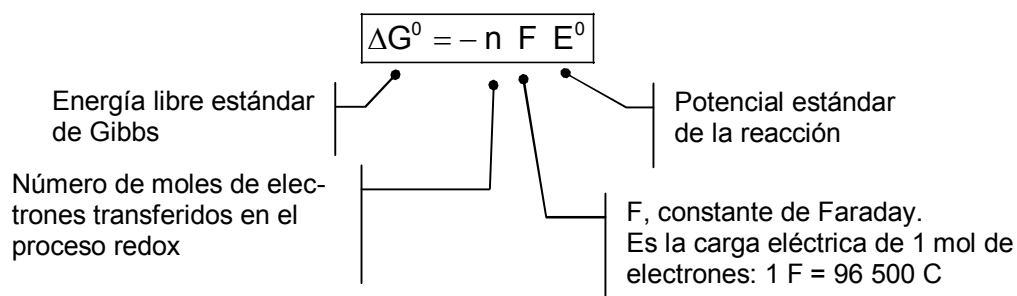
Las semirreacciones que en la tabla presentan potenciales de reducción positivos presentan una mayor tendencia que el hidrógeno a reducirse (en una celda actuarían como cátodo). Por el contrario las semirreacciones que presentan un potencial de reducción negativo tienen una menor tendencia que el hidrógeno a reducirse (en una celda actuarían como ánodo y el EEH como cátodo).

De manera general si enfrentamos dos semirreacciones cualesquiera podemos predecir cómo sería la reacción resultante:

Se reducirá el que presente un mayor potencial de reducción.

El que presente un potencial de reducción menor se oxidará.

Existe una relación entre el potencial estándar de una reacción y la energía libre estándar de Gibbs que puede servirnos para predecir la espontaneidad, o no, de determinada reacción:



Como tanto n como F son constantes positivas, **una reacción será espontánea cuando E⁰ sea positivo.**

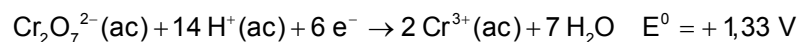
Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

Indique si el Cr³⁺(ac) reducirá al MnO₄⁻(ac) a Mn²⁺(ac), con formación de Cr₂O₇²⁻(ac) en medio ácido. Justifique la respuesta. Suponga que los reactivos y los productos se encuentran en condiciones estándar.

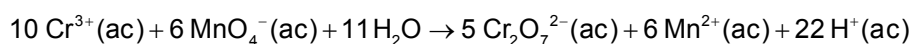
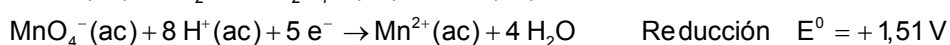
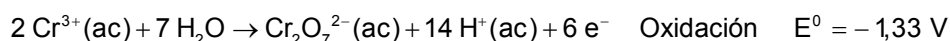
DATOS: E⁰(Cr₂O₇²⁻/ Cr³⁺)=+1,33 V; E⁰(MnO₄⁻/ Mn²⁺)=+1,51 V

Solución:

Los datos de los potenciales estándar de reducción nos indican que el dicromato tiene una menor tendencia a reducirse que el permanganato, ya que presenta un potencial de reducción menor.



Por tanto **el permanganato se reducirá en medio ácido** oxidando al Cr³⁺ a Cr₂O₇²⁻. También podemos decir que **el Cr³⁺ se oxida reduciendo al permanganato**. La reacción que tendrá lugar será:

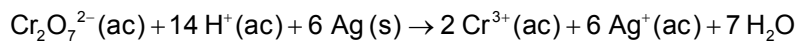
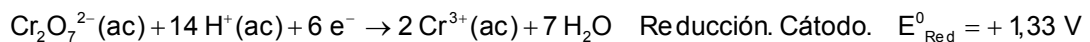
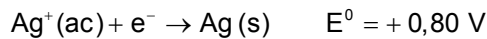
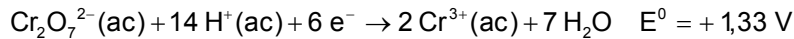


$$E^0 = E^0_{\text{Reducción}} + E^0_{\text{Oxidación}} = 1,51 \text{ V} - 1,33 \text{ V} = 0,18 \text{ V}$$

Ejemplo 2 (Oviedo. 2012-2013)

Dispone de los pares redox ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$) y (Ag^+/Ag), cuyos potenciales estándar de reducción en medio ácido son, respectivamente, + 1,33 V y + 0,80 V. Con ellos se construye una pila voltaica:

- Escriba las reacciones químicas ajustadas para las semirreacciones de reducción, de oxidación y para la reacción global que tiene lugar en la pila voltaica.
- Indique la semirreacción que ocurre en el ánodo y la que ocurre en el cátodo, así como el sentido en el que fluyen los electrones en la pila. Calcule el potencial estándar de la pila.

Solución:

$$E^0 = E^0_{\text{Red}} + E^0_{\text{Oxid}} = (1,33 - 0,80) \text{ V} = 0,53 \text{ V}$$

Los electrones van del ánodo al cátodo, aunque se considera, por convención, que la corriente circula en sentido contrario.

Como se puede observar E^0 es positivo, lo que implica que ΔG^0 es negativo. La reacción será espontánea.

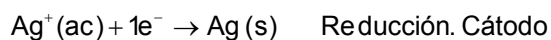
Ejemplo 3 (Oviedo. 2010-2011)

A partir de los siguientes valores de potenciales estándar de reducción $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = - 0,23 \text{ V}$ y $E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = - 0,74 \text{ V}$.

- De todas las combinaciones posibles tomando dos potenciales estándar de reducción, indique aquella que utilizaría para construir la pila voltaica que presente el valor de potencial estándar más elevado. Justifique su respuesta.
- Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global que tiene lugar en la pila voltaica construida en el apartado anterior. Indique el ánodo, el cátodo y calcule el potencial estándar de la pila.

Solución:

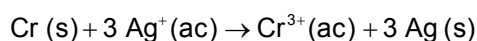
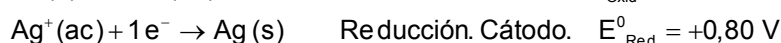
De los tres potenciales de reducción el más elevado es el del par Ag^+/Ag . Por tanto esta será la reacción de reducción:



De los otros dos pares el que tiene un potencial de reducción más bajo es el par Cr^{3+}/Cr , lo que equivale a decir que es de los dos el que tiene una mayor tendencia a oxidarse:



Por tanto la reacción global será:



$$E^0 = E^0_{\text{Red}} + E^0_{\text{Oxid}} = 0,80 \text{ V} + 0,74 \text{ V} = 1,54 \text{ V}$$

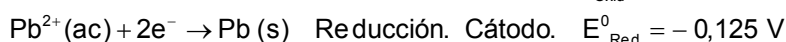
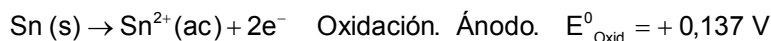
Ejemplo 4 (Oviedo. 2010-2011)

Indique, de forma razonada, si la reacción: $\text{Sn (s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{Pb (s)}$, transcurrirá de manera espontánea en el sentido en que está escrita. Suponga que los reactivos y productos se encuentran en estado estándar.

DATOS: $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,137 \text{ V}$; $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,125 \text{ V}$

Solución:

Si descomponemos la reacción en los dos semirreacciones, tenemos:



Es decir, el Sn debe oxidarse y el Pb^{2+} reducirse.

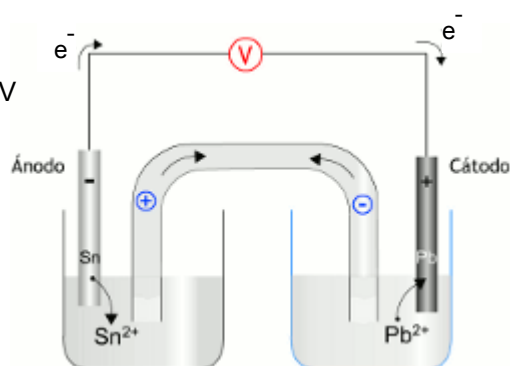
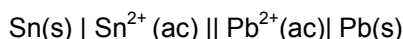
Analizando los potenciales estándar de reducción observamos que el potencial de reducción más alto (el menos negativo) corresponde a la reducción del Pb^{2+} a Pb. Por tanto esta será la reacción de reducción que se produzca y el Sn se verá forzado a oxidarse a Sn^{2+} tal y como sucede en la ecuación dada.

El potencial de la pila sería:

$$E^0 = E^0_{\text{Oxid}} + E^0_{\text{Red}} = -E^0_{\text{Oxid}} = +0,137 \text{ V} - 0,125 \text{ V} = 0,012 \text{ V}$$

Como se puede observar E^0 es positivo, lo que implica que ΔG^0 es negativo. **La reacción será espontánea.**

Notación abreviada:



Ejemplo 5 (Oviedo. 2010-2011)

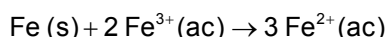
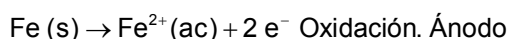
La celda voltaica que utiliza la reacción: $\text{Fe (s)} + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ tiene un potencial estándar de celda igual a 1,21 V.

- a) Escriba las dos semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y el cátodo de la celda. Calcule $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.
- b) Dibuje un esquema de celda voltaica, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido de flujo de los electrones. NOTA: utilice como electrodos láminas metálicas de hierro.

DATOS: $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

Solución:

El hecho de que en la reacción global sólo exista una especie (Fe^{2+}) en el segundo miembro nos puede indicar que es común a ambas semirreacciones:



A partir del potencial de la celda podemos calcular el potencial pedido:

$$E^0_{\text{Celda}} = E^0_{\text{Red}} + E^0_{\text{Oxid}} = E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + E^0_{(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})}$$

$$E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^0_{\text{Celda}} - E^0_{(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})} = 1,21 \text{ V} - 0,44 \text{ V} = 0,77 \text{ V}$$

