

## PRÁCTICA-6

## ENSAYOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. PILA GALVÁNICA

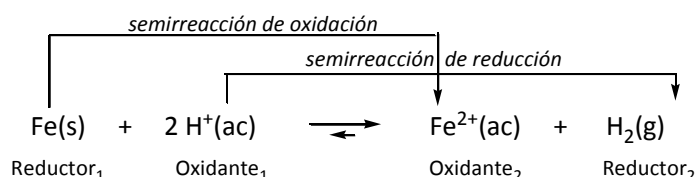
En esta práctica estudiaremos algunos aspectos prácticos de las reacciones de oxidación-reducción.

Se realizan los siguientes ensayos:

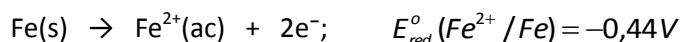
- Analizaremos el comportamiento de diversos metales (Zn, Fe y Cu) frente a una disolución de ácido clorhídrico.
- Examinaremos las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar cuando algunos metales (Zn, Pb y Cu) se ponen en contacto con disoluciones que contienen los cationes  $Zn^{++}$ ,  $Pb^{++}$  o  $Cu^{++}$ .
- Construiremos una pila galvánica y observaremos cómo puede obtenerse una corriente eléctrica como consecuencia de una reacción química espontánea.

## FUNDAMENTO DE LA PRÁCTICA

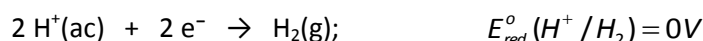
Los procesos redox o reacciones de oxidación-reducción implican una transferencia de electrones desde un átomo que se oxida a otro que se reduce. Un ejemplo de proceso redox es la oxidación del hierro, Fe, en medio de ácido clorhídrico. La **reacción iónica neta** que tiene lugar es:



La **oxidación** implica **pérdida de electrones**. La semirreacción de oxidación del Fe es:



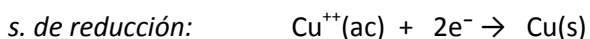
La **reducción** implica **ganancia de electrones**. La semirreacción de reducción del  $\text{H}^+$  es:



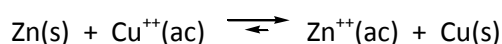
El Fe es el **agente reductor** que **cede electrones** al  $\text{H}^+$  y provoca su reducción a hidrógeno gas. El  $\text{H}^+$  es el **agente oxidante** que **gana electrones** y causa la oxidación del Fe a  $\text{Fe}^{2+}$ . En la reacción redox global el número de electrones que se pierden en la oxidación debe ser igual al número de electrones que se ganan en la reducción. La oxidación del hierro, como la de muchos metales, es un proceso espontáneo, en el que el metal actúa como reductor y los iones hidronios, procedentes del ácido, como oxidante. Como resultado de este proceso redox el metal se disuelve. Todos los metales cuyo potencial de reducción es negativo (reductores más fuertes que el  $\text{H}_2$ ) se oxidan en medio ácido (ver Tabla en pág. VI-5).

$$\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ}(\text{ánodo}) = 0,44\text{V}$$

Otro ejemplo de reacción redox espontánea es la que tiene lugar cuando un trozo de Zn metal se introduce en una disolución de sulfato de cobre (II). Conforme avanza la reacción el color azul típico de la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  se desvanece. Esto se debe a que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se depositan como Cu metal sobre la lámina de Zn. Al mismo tiempo el Zn metal se disuelve transformándose en  $\text{Zn}^{2+}$ . Las semireacciones que tienen lugar son:



La reacción global es:



Por el contrario, si se añade Cu metálico a una disolución de sulfato de cinc, no ocurre reacción porque el Cu metálico no es oxidado por el  $\text{Zn}^{2+}$ . La facilidad de oxidación de los metales depende de su potencial estándar de reducción.

Si la reacción se lleva a cabo en un dispositivo como el de la Figura 1a, los electrones se transfieren directamente del Zn al  $\text{Cu}^{2+}$  y la entalpía del proceso se pierde en forma de calor. Sin embargo, si la reacción se efectúa en una celda galvánica como la de la Figura 1b, parte de la energía química liberada se convierte en energía eléctrica, que puede utilizarse para encender una bombilla, o poner en marcha un motor eléctrico. Esta celda galvánica se llama pila Daniell. Cada una de las semirreacciones ocurre en compartimentos diferentes llamados semiceldas. Una de ellas está formada por una lámina de Cu sumergida en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  y la otra por una lámina de Zn sumergida en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$ . Las láminas de Zn y Cu reciben el nombre de **electrodos** y están conectados por un conductor eléctrico.

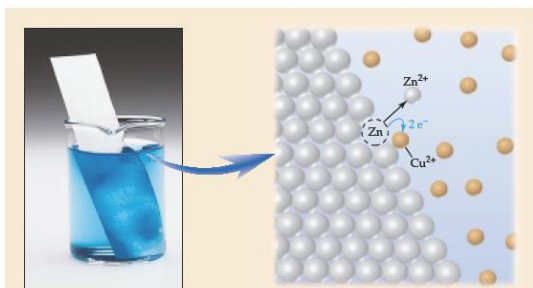


Figura 1a

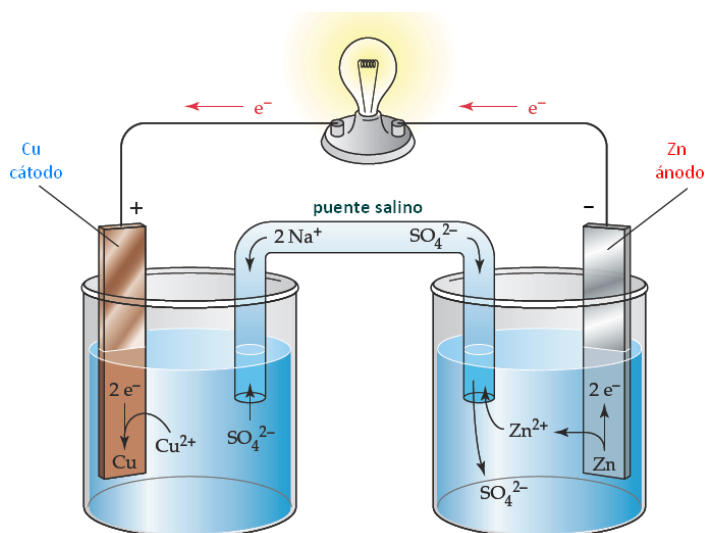


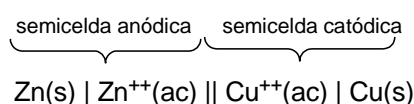
Figura 1b

Por definición, el electrodo en el que ocurre la oxidación es el **ánodo** de la pila (los electrones salen de él), y el electrodo en el que tiene lugar la reducción es el **cátodo**. A medida que el Zn metálico se

oxida en el ánodo, los electrones fluyen, a través del circuito externo, hacia el cátodo, donde se consumen conforme el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce. Como los electrones salen del ánodo se adjudica signo negativo al ánodo. Por el contrario, se confiere signo positivo al cátodo porque parece atraer a los electrones negativos.

A medida que el Zn se oxida, el electrodo de Zn pierde masa y la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  en la disolución aumenta con el funcionamiento de la pila. De manera similar, el electrodo de Cu gana masa y la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  se hace menos concentrada a medida que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se reducen a  $\text{Cu(s)}$ . Por ello, para mantener la **neutralidad eléctrica de la disolución** (exceso de aniones en el cátodo y defecto de cationes en el ánodo) las dos disoluciones están conectadas por un **punte salino** que contiene una disolución de un electrolito inerte ( $\text{NaCl}$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Este puente es necesario para completar el circuito eléctrico. Los aniones  $\text{SO}_4^-$  migran del cátodo al ánodo para compensar la disminución de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , y los cationes  $\text{Na}^+$  migran del ánodo al cátodo para compensar el exceso de cationes producido por la oxidación del  $\text{Zn(s)}$ .

La pila Daniell se representa de manera abreviada como:



La línea vertical | representa la separación entre fases y la doble línea || el puente salino que une ambas semipilas. En general para cualquier pila galvánica:

Electrodo anódico | electrólito anódico || electrolito catódico | electrodo catódico

### MATERIAL Y REACTIVOS

Material	Reactivos
	Zn, Fe y Pb en polvo o granalla
9 tubos de ensayo	Hilo de Cu
Gradilla para tubos	Ácido clorhídrico, 6 M
Pipetas Pasteur (cuentagotas)	Nitrato de cinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
Tubo en U (puente salino para la pila)	Nitrato de plomo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Algodón	Nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
Cables de conexión	Electrodo de aluminio
Voltímetro	Electrodo de cobre
	Sulfato de cobre (II) pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Cloruro de aluminio hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

## MÉTODO EXPERIMENTAL

### 1.- ENSAYOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

#### 1.1.- COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS METALES FRENTE AL ÁCIDO CLORHÍDRICO

Preparar tres tubos de ensayo limpios en una gradilla y, añadir,

- una punta de espátula de granalla de Zn al tubo 1.
- una punta de espátula de limaduras de Fe al tubo 2.
- un trozo de hilo de Cu al tubo 3.

A continuación, adicionar, a cada tubo, 20 gotas de ácido clorhídrico 6 M.

***Anote los cambios observados en cada tubo y responda a las cuestiones propuestas***

#### 1.2.- COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS METALES EN PRESENCIA DE IONES METÁLICOS.

Coger seis tubos de ensayo limpios y añadir:

- 1: Zn(s) + 3 mL de una disolución 0,1M de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 2: Zn(s) + 3 mL de una disolución 0,1M de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 3: Cu(s) + 3 mL de una disolución 0,1M de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 4: Cu(s) + 3 mL de una disolución 0,1M de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 5: Pb(s) + 3 mL de una disolución 0,1M de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 6: Pb(s) + 3 mL de una disolución 0,1M de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Dejar en contacto cada uno de los metales con las disoluciones correspondientes y, tras realizar el ensayo de la pila galvánica, ***anote los cambios observados en cada tubo y responda a las cuestiones propuestas.***

#### 1.3.- CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA GALVÁNICA

Preparar dos tubos de ensayo limpios, en uno de ellos añadir 18 mL de una disolución 0,01 M de cloruro de aluminio e introducir en ella un electrodo de aluminio metálico. En el otro tubo de ensayo, adicionar 18 mL de disolución de sulfato de cobre (II) 0,01 M, e introducir en ella un electrodo de cobre metálico.

Construir un puente salino llenando un tubo de vidrio doblado en U con una disolución saturada de cloruro de sodio, y tapar los extremos del tubo con un poco de algodón previamente humedecido con la misma disolución de relleno. Evitar la formación de burbujas.

A continuación, dar la vuelta al puente salino y, conectar ambos tubos con el mismo. Medir la diferencia de potencial (fuerza electromotriz) conectando ambos electrodos, mediante dos pinzas de cocodrilo, a los dos bornes de un voltímetro de corriente continua.

***Complete las cuestiones indicadas en: 1.1, 1.2 y 1.3 (A-D y G) antes de acudir al laboratorio***

***Anote los resultados obtenidos y complete el apartado 1.3 (E y F)***

## Tabla de potenciales de reducción

AGENTES OXIDANTES	REACCIÓN <sup>a</sup>	AGENTES REDUCTORES	$E_{\text{red}}^{\circ}$ (V)
<i>Disolución ácida</i>			
Muy débiles	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li(s)}$	Muy energicos	-3.05
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K(s)}$		-2.93
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca(s)}$		-2.87
	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na(s)}$		-2.71
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg(s)}$		-2.36
	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}^-$		-2.25
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al(s)}$		-1.66
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$		-0.83
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn(s)}$		-0.76
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr(s)}$		-0.74
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe(s)}$		-0.44
	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$		-0.41
	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{2+}$		-0.26
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni(s)}$		-0.25
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$		-0.16
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb(s)}$		-0.13
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$		0
	$\text{AgBr(s)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{Br}^-$		+0.10
	$\text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S(ac)}$		+0.14
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+$		+0.15
	$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$		+0.22
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$		+0.34
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$		+0.52
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$		+0.54
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$		+0.68
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$		+0.77
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$		+0.80
	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$		+0.80
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$		+0.92
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$		+0.97
	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-$		+1.09
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$		+1.23
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		+1.33
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$		+1.36
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		+1.49
	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au(s)}$		+1.50
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		+1.61
	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$		+1.78
	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}$		+1.81
Muy energicos	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-$	Muy débiles	+2.87
<i>Disolución básica</i>			
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$		-0.83
	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + \text{OH}^-$		-0.56
	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^-(\text{ac})$		-0.56
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$		+0.40

<sup>a</sup> Todos los iones se encuentran en disolución acuosa y el H<sub>2</sub>O en estado líquido.

Número de mesa:

APELLIDOS: \_\_\_\_\_

NOMBRE: \_\_\_\_\_

**1.1.- COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS METALES FRENTE A LOS ÁCIDOS**

A.- Si ha observado algún cambio en los ensayos realizados, escriba la reacción redox que tiene lugar en cada tubo (si la hubiere), indicando quién se oxida y quién se reduce en aquellas experiencias en las que hay reacción neta.

Metal + HCl <sub>(ac)</sub>	¿reacciona?	Reacción redox iónica neta ajustada
Zn + H <sup>+</sup> (ac)		<i>Semir. de oxidación:</i> Zn(s) → Zn <sup>++</sup> (ac) + 2e <sup>-</sup> <i>Semir. de reducción:</i> 2 H <sup>+</sup> (ac) + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g) <i>Reacción global:</i>
Fe + H <sup>+</sup> (ac)		<i>Semir. de oxidación:</i> <i>Semir. de reducción:</i> <i>Reacción global:</i>
Cu + H <sup>+</sup> (ac)		<i>Semir. de oxidación:</i> <i>Semir. de reducción:</i> <i>Reacción global:</i>

B.- Justifique los tres resultados experimentales, tanto si se produce reacción como si no la hay o no la observa, **en base a los potenciales estándar de reducción** de la tabla de la pág. VI-5.

**B.1.-**

$$\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ}(\text{ánodo}) = E_{red}^{\circ}(H^{+} / H_2) - E_{red}^{\circ}(Zn^{++} / Zn) = 0 - (-0,76 \text{ V}) = \mathbf{0,76 \text{ V} > 0};$$

Proceso espontáneo; el Zn se disuelve en ácido clorhídrico

**B.2.-**

$$\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ}(\text{ánodo}) =$$

**B.3.-**

$$\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ}(\text{ánodo}) =$$

**1.2.- COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS METALES EN PRESENCIA DE IONES METÁLICOS.**

A.- Escriba la reacción redox que tiene lugar en cada tubo (si la hubiere), indicando quién es el oxidante y quién el reductor en aquellas experiencias en las que hay reacción neta.

Combinación	¿reacciona?	Reacción iónica neta ajustada
$Zn_{(s)} + [Cu^{++}/NO_3^-]_{(ac)}$		Semir. de oxidación: Semir. de reducción: Reacción global:
$Zn_{(s)} + [Pb^{++}/NO_3^-]_{(ac)}$		Semir. de oxidación: Semir. de reducción: Reacción global:
$Cu_{(s)} + [Zn^{++}/NO_3^-]_{(ac)}$		
$Cu_{(s)} + [Pb^{++}/NO_3^-]_{(ac)}$		
$Pb_{(s)} + [Zn^{++}/NO_3^-]_{(ac)}$		
$Pb_{(s)} + [Cu^{++}/NO_3^-]_{(ac)}$		Semir. de oxidación: Semir. de reducción: Reacción global:

B.- Justifique los resultados experimentales obtenidos, tanto si se produce reacción como si no la hay, en función de los potenciales estándar de reducción de la tabla de la pág. VI-5.

**B.1.-**  $\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ} (\text{ánodo}) =$

**B.2.-**  $\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ} (\text{ánodo}) =$

**B.3.-**  $\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ} (\text{ánodo}) = E_{red}^{\circ} (Zn^{++} / Zn) - E_{red}^{\circ} (Cu^{++} / Cu) = -0,76 - (0,34) = -1,1 \text{ V} < 0$

Proceso no espontáneo; el Cu no se oxida

**B.4.-**  $\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ} (\text{ánodo}) =$

**B.5.-**  $\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ} (\text{ánodo}) =$

**B.6.-**  $\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{red}^{\circ} (\text{ánodo}) =$

**1.3.- CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA GALVÁNICA****A.- Calcule cómo prepararía 100 mL de disolución, 0,01 M, de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .**

Gramos de soluto pesados:

Cálculo:

**B.- Calcule cómo prepararía 100 mL de disolución, 0,01 M, de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

Gramos de soluto pesados:

Cálculo:

**C.- Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo, así como la reacción total.***Semir. de oxidación:**Semir. de reducción:**Reacción global:***D.- Escriba la notación de la pila e identifique el ánodo y el cátodo.****E.- Complete los siguientes datos:**Fuerza electromotriz estándar de la pila:  $\Delta E^\circ =$  VoltiosFuerza electromotriz de la pila medida experimentalmente:  $\Delta E_{exp.} =$  Voltios

Fuerza electromotriz de la pila calculada por la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q =$$

**F.- Escriba la expresión de la constante de equilibrio y calcule su valor indicando los cálculos realizados.**

$$\Delta E = 0 = \Delta E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log K_c; \quad K_c =$$

**G.- ¿Para qué sirve el puente salino?**



## FUNDAMENTO TEÓRICO

### Potencial o fuerza electromotriz de una pila

En una pila galvánica los electrones fluyen del ánodo al cátodo debido a una diferencia de energía potencial. La energía potencial de los electrones en el ánodo es mayor que en el cátodo. La diferencia de potencial entre los dos electrodos de una pila voltaica proporciona la fuerza motriz que empuja los electrones a través del circuito externo. Por ello, a esta diferencia de potencial se le llama **fuerza electromotriz** (fem), potencial o voltaje de la pila ( $E$  o  $\varepsilon$ ). En una celda electroquímica la energía química se transforma en energía eléctrica. Por definición:

$$\text{Energía eléctrica} = \text{potencial de la pila (E)} \times \text{carga (C)}$$

La carga total está determinada por el número de electrones,  $n$ , que pasan a través del circuito. Por definición,

$$\text{Carga total} = nF$$

Donde  $F$  (constante de Faraday) es la carga eléctrica contenida en 1 mol de electrones. Experimentalmente se ha encontrado que 1 faraday equivale a 96.500 C/mol.

La fem,  $E$ , es el **voltaje máximo** que se puede alcanzar en la pila. Este valor nos permite calcular la **máxima cantidad de energía eléctrica** que se puede obtener de una reacción química. Puesto que la energía libre,  $\Delta G$ , representa la máxima cantidad de trabajo que se puede obtener de una reacción química:

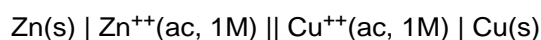
$$\text{Trabajo eléctrico máximo} = \Delta G = -nF\Delta E$$

Expresión que relaciona el potencial de la pila con la energía libre de Gibbs. El signo menos se debe a que en todo proceso espontáneo  $\Delta E$  es positivo y  $\Delta G$  negativo.

La fem de una pila depende de la reacción redox particular, de la temperatura y de las concentraciones de reactivos y productos. En condiciones estándar, concentración 1M y 25 °C, la fem estándar se nota como  $E^\circ$  y la expresión anterior queda como:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

Para la pila Daniel  $\Delta E^\circ = 1,10$  V.



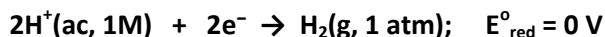
### Potenciales estándar de electrodo

El potencial estándar de cualquier pila galvánica es la suma del potencial de oxidación del ánodo más el potencial de reducción del cátodo:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{oxidación-ánodo}} + E^\circ_{\text{reducción-cátodo}}$$

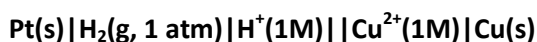
Aunque en la práctica sólo pueden medirse diferencias de potencial resulta útil adoptar la convención de que el potencial estándar de reducción de una determinada semirreacción de referencia es cero; esto permite asignar valores concretos a los potenciales de los demás electrodos. La semirreacción

que se ha tomado como referencia es la reducción de  $H^+(ac)$  a  $H_2(g)$  en condiciones estándar a la que, arbitrariamente, se le ha asignado un  $E^{\circ}_{red} = 0 V$ .

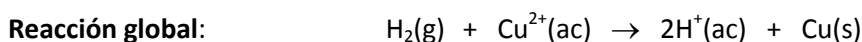
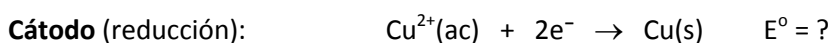
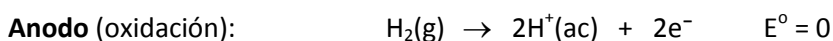


Este electrodo recibe el nombre de **electrodo estándar de hidrógeno**. Consiste en un electrodo de Platino en contacto con gas  $H_2$  a 1 atm de presión y una disolución acuosa de iones hidronios 1 M.

Consideremos la pila:



El  $H_2$  se oxida a iones  $H^+$  en el ánodo y, el  $Cu^{2+}$  se reduce a  $Cu$  metal en el cátodo.



El potencial estándar de esta pila, medido experimentalmente, a 25 °C es de 0,34 V.

$$E^{\circ}_{pila} = 0,34V = E^{\circ}_{ox} + E^{\circ}_{red} = E^{\circ}_{H_2 \rightarrow H^+} + E^{\circ}_{Cu^{2+} \rightarrow Cu}$$

Por tanto el potencial estándar de reducción del  $Cu^{2+}$  es de 0,34 V.

De esta forma se han determinado los potenciales estándar de diversas semirreacciones. Con objeto de sistematizar se ha generalizado la tabulación de los **potenciales estándar de reducción**, es decir de los potenciales resultantes de considerar que **el electrodo de hidrógeno actúa de ánodo y la semipila en estudio de cátodo** (Tabla en pág. VI-5).

Los potenciales estándar de reducción suelen designarse por  $E^{\circ}_{1/2}$ . Las semirreacciones que tienen un potencial estándar de reducción positivo, frente al electrodo de hidrógeno, actúan de cátodo. Por el contrario, si es negativo actúan de ánodo frente al electrodo estándar de hidrógeno. Cuanto mayor es (más positivo) el valor del potencial de reducción de una semirreacción mayor es la tendencia del reactivo a reducirse, y por consiguiente, de oxidar a la otra especie. En base a los potenciales estándar de reducción se puede calcular la diferencia de potencial de una pila cualquiera. Para una pila cualquiera en condiciones estándar, si transcurre tal y como está escrita, se tendrá:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{red} (cátodo) - E^{\circ}_{red} (ánodo)$$

Expresión que es igual a la escrita anteriormente ya que  $E_{red} = - E_{ox}$ . Para todo proceso redox se cumple que:

- Si  $\Delta E^{\circ} > 0$  la reacción es **espontánea**
- Si  $\Delta E^{\circ} < 0$  la reacción es **no espontánea**. Tendrá lugar la reacción inversa.
- Si  $\Delta E^{\circ} = 0$  la reacción está en **equilibrio**

**Efecto de las concentraciones (o presiones parciales) sobre los potenciales de electrodo.**

La dependencia de la fem de una pila respecto de la concentración se puede obtener de la expresión que relaciona la energía libre de Gibbs con la concentración:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Expresión que relaciona la energía libre con el cociente de reacción cuando reactivos y productos no están en condiciones estándar. Sustituyendo  $\Delta G = -nFE$  en la expresión anterior:

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT \ln Q$$

Despejando  $\Delta E$  de esta ecuación se obtiene la **ecuación de Nernst**:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

A 298 K la cantidad  $2,303RT/F$  es igual a 0,0592 V·mol, de modo que la ecuación se puede simplificar:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Esta ecuación nos permite encontrar la fem que produce la celda en **condiciones no estándar**, o encontrar la concentración de un reactivo o producto midiendo la fem de la pila.

**Constantes de equilibrio para reacciones redox**

Para un sistema en equilibrio  $\Delta G = 0$ . Puesto que  $\Delta G = -nF\Delta E$ , una fem nula significa que en la pila no se está produciendo una reacción neta; la reacción de la pila ha alcanzado el equilibrio. Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log K ; \quad \log K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,0592}$$

Los procesos redox suelen tener valores de K muy elevados, lo que significa que la reacción está completamente desplazada hacia la derecha.