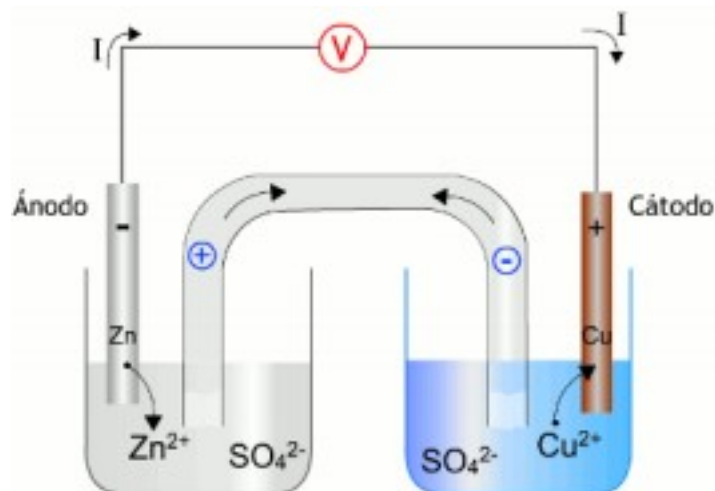


	Electroquímica (II) Pilas. Potenciais redox	IES Castro Alobre Vilagarcía de Arousa
--	--	---

As reaccións redox poden ser utilizadas para producir diferenzas de potencial entre dous puntos, entre os que pode circular unha corrente eléctrica se se conectan mediante un condutor.

A montaxe experimental para logralo pode verse na figura. Como se pode ver as semirreaccións de oxidación e redución **sepáranse fisicamente en dous vasos** que se conectan cun tubo en U, chamado *ponte salina*, que contén un electrólito cuxos ións non reaccionen cos electrodos ou coas disolucións. Debe de permitir a circulación dos ións dun vaso ao outro sen que se mesturen as disolucións, o que se pode conseguir por exemplo tapando ambas as ramas do tubo con algodón. A súa misión é cerrar o circuito e manter a neutralidade eléctrica de ambos os vasos. Os electróns circulan do polo negativo ao positivo a través do condutor que os conecta (aínda que de ordinario se supoña, de forma convencional, que a corrente vai do positivo ao negativo). O voltímetro detecta a diferenza de potencial entre ambos os vasos.

A combinación de electrodos que se mostra na figura: electrodo de cinc/disolución de ZnSO_4 ; electrodo de Cu /disolución de CuSO_4 constitúe a chamada pila ou cela de **Daniell⁽¹⁾** e foi dada a coñecer en 1836. Proporciona unha voltaxe, bastante estable, de 1,10 V.



Pila ou cela Daniell (1836)

- **No vaso da esquerda** introdúcese un electrodo de cinc nunha disolución de ZnSO_4 producíndose a oxidación de Zn a Zn^{2+} .

Debido á perda de electróns polos átomos de cinc acumúlase carga negativa no electrodo co que adquire un potencial negativo. O metal irase dissolvendo pouco a pouco debido a que se transforma en ións Zn^{2+} que pasan á disolución.

Nunha cela ou pila denomínase ánodo ao electrodo en que ten lugar a oxidación.

- **No vaso da dereita** introdúcese un electrodo de cobre nunha disolución de CuSO_4 producíndose agora a redución do Cu^{2+} a cobre metálico Cu .

Como o electrodo está a un potencial positivo respecto ao electrodo de cinc, os electróns flúen cara a el, consumíndose para reducir os ións Cu^{2+} , o que mantén a diferenza de potencial entre ambos os electrodos. O cobre metálico depositarase sobre o electrodo de cobre.

Nunha cela ou pila denomínase cátodo o electrodo en que ten lugar a redución.

⁽¹⁾ **John Frederic Daniell** (1790 - 1845) foi un químico e físico inglés.

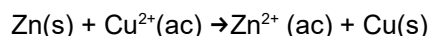
- **A ponte salina** conecta ambos os vasos e está chea dunha disolución dun electrólito (p.ex. KCl). Os algodóns que pechan ambas as bocas impiden que as disolucións se mesturen permitindo, non obstante, que os ións circulen dun vaso a outro.

No vaso da esquerda ($\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$) saltan continuamente ións Zn^{2+} á disolución. Esta, polo tanto, adquirirá un exceso de carga positiva que impediría que novos ións positivos se incorporen a ela. Isto é evitado porque desde a ponte salina se inxectan ións negativos que manteñen a neutralidade da disolución de sulfato de cinc.

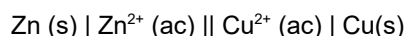
No vaso da dereita ($\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$) ocorre xustamente o contrario: ao retirárense ións Cu^{2+} da disolución, esta adquirirá un exceso de carga negativa (debido á presenza de ións SO_4^{2-}) impedindo que os ións Cu^{2+} se descarguen no electrodo. A ponte salina subministra ións positivos que, ao pasaren á disolución de sulfato de cobre, manteñen a neutralidade da mesma.

O efecto neto da ponte é establecer unha comunicación entre ambos os vasos e "cerrar o circuíto", facendo posible a circulación dos electróns polo circuíto exterior.

- A reacción global para unha cela Daniell é:



A notación abreviada para a cela é:



Por convención **escríbense á esquerda** as especies do vaso que actúa como **ánodo** (oxidación)

Á dereita escríbense as especies do vaso que actúa como **cátodo** (redución)

A liña dupla representa a ponte salina

De forma xeral a notación abreviada dunha pila escríbese de esquerda a dereita da seguinte forma:

Ánodo | Disolución anódica || Disolución catódica |Cátodo

Unha liña vertical indica un cambio de fase. Unha liña dupla vertical indica un tabique poroso ou ponte salina.

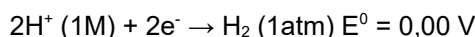
- A diferenza de potencial entre ambos os electrodos, medida directamente cun voltímetro conectado aos polos (ver figura na páxina anterior), coincide coa forza electromotriz da cela (E). **A forza electromotriz (fem) depende da natureza dos electrodos, da concentración das disolucións e da temperatura. Por iso as fem tabúlanse en condicións estándar: concentración 1,0 M y 25 °C e nótanse como E^0 .**

Potenciais redox

Cando se constrúe unha pila e medimos a diferenza de potencial (ou fem) que proporciona, determinamos a diferenza de potencial entre ambos os electrodos, pero podería ser moi útil coñecer os potenciais de cada un dos electrodos, para o que é necesario fixar **un electrodo de referencia ao que se lle podería asignar un potencial cero de maneira convencional.**

O **electrodo estándar de hidróxeno** (ver figura) é o electrodo de referencia¹.

Consta de hidróxeno gasoso a presión de 1 atm que é adsorvido² sobre unha placa de platino. O conxunto somérxese nunha disolución acuosa de HCl 1,0 M a unha temperatura de 25 °C. Nestas condicións (condicións estándar) tómasse como cero o potencial de redución da reacción:

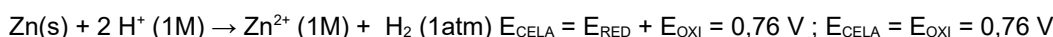


Se agora combinamos o electrodo estándar de hidróxeno (EEH) con outros electrodos podemos tabular os potenciais normais de redución (ou oxidación) para cada un deles, xa que **a forza electromotriz estándar da cela se pode calcular sumando os potenciais estándar do cátodo (redución) e o ánodo (oxidación).**

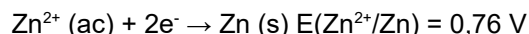
Na figura móstrase unha cela formada por un electrodo de cinc nunha disolución 1,0 M de ZnSO_4 e un electrodo de hidróxeno.

Para esta combinación o Zn oxídase, co que **o electrodo de cinc funcionará como ánodo e o de hidróxeno se reduce, funcionando como cátodo.**

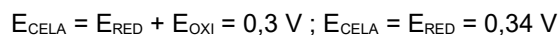
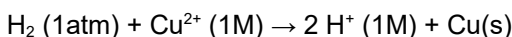
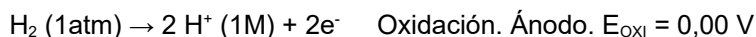
As semirreaccións e a reacción global para a cela serán polo tanto:



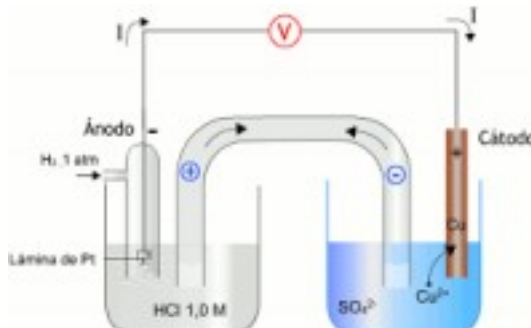
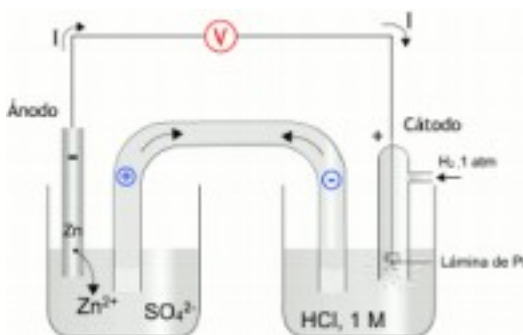
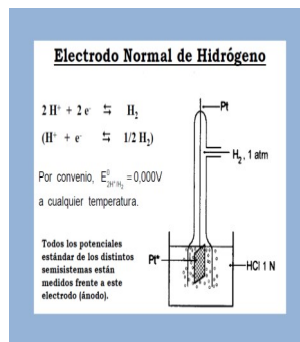
Normalmente **tabúlanse os potenciais estándar de redución.** Así que o potencial estándar de redución para a correspondente reacción de redución (inversa) valerá:



Cando a cela está formada por un electrodo de cobre e outro de hidróxeno **é o electrodo de hidróxeno o que actúa como ánodo (oxidación) e o de cobre como cátodo (redución).** As reaccións correspondentes serán:



Así que o potencial estándar de redución para a reacción de redución valerá: $\text{Cu}^{2+} (1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)} \quad E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$



1 Na práctica, un electrodo de gas é complicado de manexar na investigación e na industria, polo que se empregan outros electrodos como o de calomelanos, constituído por un sistema $\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}^0|\text{Cl}^-$

2 A **adsorción química** dunha substancia é a súa acumulación nunha determinada superficie, unidos os seus átomos ou moléculas mediante ligazóns químicas. O resultado é a formación dunha película líquida ou gasosa na superficie dun corpo sólido ou líquido.

Procedendo de forma análoga pódense establecer os **potenciais estándar de redución**³ para as diversas reaccións.

Potenciais estándar de redución	
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

3 Na actualidade, a IUPAC recomenda o termo **Potencial estándar de electrodo**, pero a CIUG aínda emprega o termo vello. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05912>

As semirreaccións que na táboa presentan potenciais de redución positivos presentan unha maior tendencia do que o hidróxeno a se reducir (nunha cela actuarían como cátodo). Pola contra, **as semirreaccións que presentan un potencial de redución negativo teñen unha menor tendencia do que o hidróxeno a se reducir** (nunha cela actuarían como ánodo e o electrodo de hidróxeno como cátodo).

De xeito xeral se enfrontamos dúas semirreaccións calquera podemos predicir como será a reacción resultante:

Hase reducir o que presente un maior potencial de redución.

O que presente un potencial de redución menor se oxidará.

Existe unha relación entre o potencial estándar dunha reacción e a enerxía libre estándar de Gibbs que nos pode servir para predicir a espontaneidade, ou non, de determinada reacción:

$$\Delta G^0 = -n F E^0$$

$\Delta G^0 \rightarrow$ Enerxía libre estándar de Gibbs

$E^0 \rightarrow$ Potencial estándar da reacción

$n \rightarrow$ Número de moles de electróns transferidos no proceso redox

$F \rightarrow$ constante de Faraday.

É a carga eléctrica dun mol de electróns:

1 F = 96 487 C (Usaremos 96 500 C nos problemas)

Como tanto n como F son constantes positivas, **unha reacción será espontánea cando E^0 sexa positivo.**