



### Electroquímica: Pilas electroquímicas

2º de Bachillerato

Química

Contenidos

El litio es un metal muy reactivo. Tanto, que reacciona violentamente con el agua, produciendo una disolución de hidróxido de litio, en la que hay iones  $\text{Li}^+$ . En el vídeo puedes ver la llamarada producida en la reacción.

El magnesio no reacciona con agua, pero sí lo hace con ácido clorhídrico, dando lugar a una disolución de cloruro de magnesio,  $\text{MgCl}_2$ , en la que hay iones  $\text{Mg}^{2+}$ , desprendiéndose gas hidrógeno. La simulación muestra el proceso a escala de partículas.

El hierro se oxida por acción del aire y del agua, dando lugar a óxido e hidróxido de hierro, en los que hay iones  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ . Observa el puente oxidado por acción de los agentes atmosféricos.

¿Cómo puedes explicar que se produzcan estas reacciones redox? ¿Es posible predecir si una reacción redox se va a producir o no?

Y una vez que sabes que una reacción redox se produce, ¿cómo se puede aprovechar para obtener energía eléctrica? Es decir, ¿cómo se monta una pila? En la imagen tienes una pila de las que más se utilizan.

Y al revés, ¿cómo se pueden producir reacciones químicas no espontáneas utilizando corriente eléctrica?

La Electroquímica estudia la relación entre reacciones químicas y corriente eléctrica, como vas a ver en este tema y el siguiente.



Simulación [TIGER](#), Uso educativo



Imagen de elaboración propia

Lithium



Vídeo de [Nuclearrabbit](#), Uso libre

## 1. Producción de corriente eléctrica por reacciones redox: pilas

Observa la reacción redox producida al sumergir una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cobre (II), que se encuentra formando iones  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  y  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ . El color azul de la disolución va desapareciendo y la lámina de cinc queda recubierta por un depósito rojizo-negruzco de cobre metálico. Se produce espontáneamente la reacción:  $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu (s)}$ .



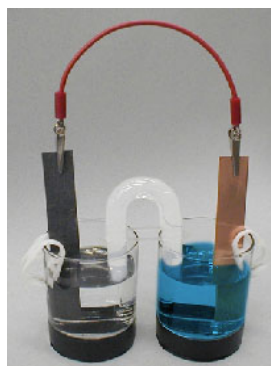
Imagen 3 Elaboración propia

La diferencia de energía entre reaccionantes y productos de una reacción redox que se produce espontáneamente se desprende en forma de calor, como viste en el tema anterior, pero se puede aprovechar convirtiéndola en energía eléctrica. Para ello es necesario forzar a los electrones a pasar por un circuito eléctrico externo. Esto se consigue separando físicamente los dos procesos de la reacción de tal forma que tengan lugar en dos compartimentos distintos. De esta forma se obliga a los electrones que se liberan en el **ánodo, donde se produce la oxidación**, a pasar a través de un hilo conductor u otro circuito eléctrico (lámpara, amperímetro, etc.) por el que circulará entonces una corriente eléctrica, antes de que se capten en el **cátodo, en el que se produce la reducción**.

Estos sistemas en los que se transforma energía química en energía eléctrica se llaman **pilas electroquímicas, pilas galvánicas** o sencillamente pilas.

La imagen de la izquierda muestra la **pila Daniell**, en la que la reacción es  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ . Pulsando en la imagen podrás ver la simulación, con los electrones circulando, y el voltaje que proporciona la pila.

En la imagen de la derecha tienes el esquema de la misma pila, pero con tabique poroso. Los electrones que circulan (en definitiva, la corriente eléctrica) hacen que se encienda la bombilla.



Simulación 2 Chang, Uso educativo

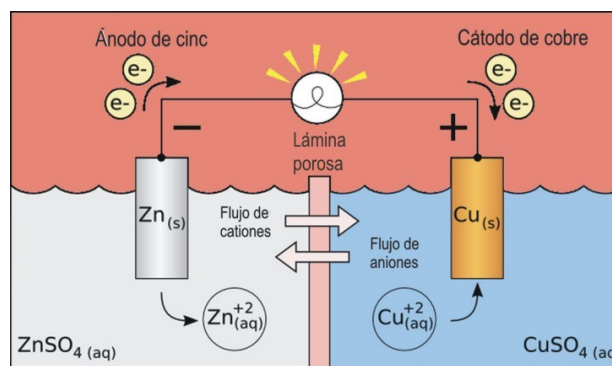


Imagen 4 Larrucea, Creative commons

### Descripción de una pila

Las dos láminas metálicas se llaman **electrodos**. Aquel en el que se produce la oxidación, que por convenio se sitúa a la izquierda, recibe el nombre de **ánodo**, y **cátodo** el otro electrodo, en el que se produce la reducción.

La separación de los dos procesos puede efectuarse mediante:

a) un **tabique poroso** (por ejemplo, de [porcelana](#)).

b) realizándolos en dos recipientes distintos, unidos por un **punto salino**, que es un tubo de vidrio que contiene una disolución concentrada de un electrolito inerte respecto al proceso redox.

Por ambos métodos se impide que se mezclen las disoluciones anódica y catódica, pero se permite la conducción de los iones.

El puente salino o el tabique poroso tienen dos funciones:

- Cerrar el circuito, ya que permite la circulación de iones a través de ellos.
- Mantener la neutralidad eléctrica de las disoluciones de cada parte de la pila la cantidad de iones cinc va aumentando, con lo que el recipiente de la izquierda quedaría con carga positiva, impidiendo la salida de los electrones, que quedarían atraídos; por tanto, pasan iones negativos al recipiente de la izquierda para mantenerlo neutro.

*Importante*

## Notación de una pila

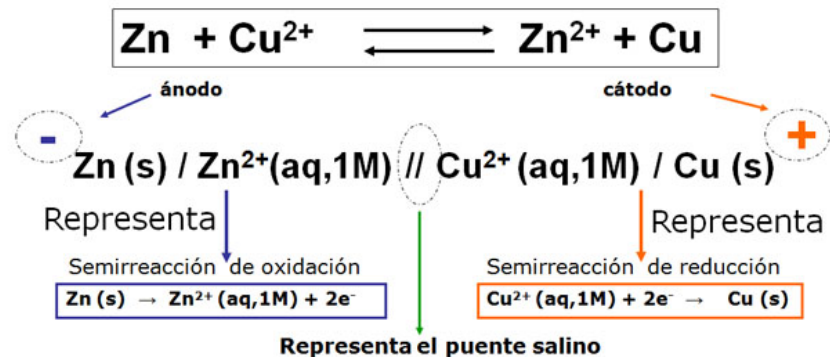


Imagen 5 Elaboración propia

## Ejercicio resuelto

En la imagen tienes una pila diferente de la pila Daniell. Eso sí, su funcionamiento es el mismo.

- Escribe la reacción que se produce en cada electrodo.
- Escribe la reacción de pila.
- Indica qué iones saldrán del puente salino de NaCl hacia cada recipiente.

### Mostrar retroalimentación

- $\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$  (oxidación, en el ánodo)  
 $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(s)}$  (reducción, en el cátodo)
- La reacción de pila ajustada, teniendo en cuenta los electrones intercambiados, es:
 
$$2\text{Al(s)} + 3\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Sn(s)}$$
- Los iones  $\text{Cl}^-$  saldrán al recipiente anódico, situado a la izquierda, y los iones  $\text{Na}^+$  al catódico, en la derecha.

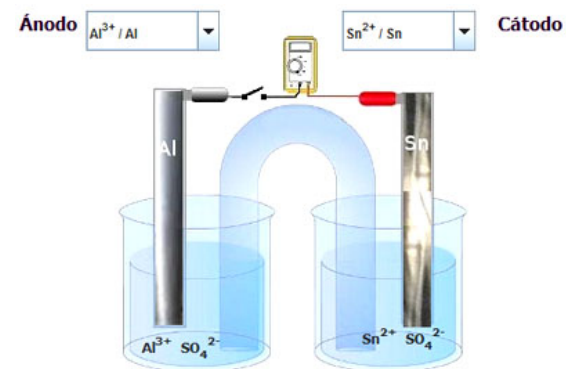


Imagen 6 Elaboración propia

## Curiosidad

### La primera pila

Alejandro Volta estudió los efectos del entonces llamado "galvanismo" (la corriente eléctrica) y en 1800 comunicó por carta al presidente de la Royal Society de Londres la primera noticia de su invento: la pila o columna. Su nombre está relacionado con la forma del aparato, como puedes ver en la imagen.

Volta apiló discos de igual tamaño de cobre y de cinc, colocados de forma alterna, que llevan intercalados entre cada uno de ellos un paño humedecido. Esta "pila de discos" empieza y termina con discos de diferente tipo. Se produce un flujo eléctrico conectando con un alambre los discos situados en los extremos.

Impregnando el paño en determinadas sales la corriente obtenida era mucho mayor, y también se producía diferente corriente utilizando otras combinaciones de metales.

Sus investigaciones le llevaron a obtener la conclusión de que algunas combinaciones de metales producían mayor efecto que otras y, con sus mediciones, hizo una lista del orden de eficacia. Precisamente ése es el origen de la serie electroquímica que se utiliza hoy en día en química y que verás más adelante.



Imagen 7 [Chiesa](#),  
Creative commons

## Comprueba lo aprendido triple

En relación con la pila cuya reacción es  $\text{Al(s)} + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ni(s)}$  (sin ajustar), indica la afirmación correcta:

- ☐ En el cátodo se oxida el metal aluminio.
- ☐ En el ánodo se reducen los iones níquel.
- ☐ Los iones aluminio se reducen.
- ☐ Los iones níquel se reducen.

¡Incorrecto! En el cátodo se produce la reducción.

¡Incorrecto! En el ánodo se produce la oxidación.

¡Incorrecto! Los iones aluminio son un producto de la reacción.

¡Correcto!

#### Solution

1. Incorrecto
2. Incorrecto
3. Incorrecto
4. Opción correcta

## 2. Potenciales de electrodo

Una de las propiedades más importantes de las pilas es su voltaje, o diferencia de potencial entre sus electrodos, porque mide la energía eléctrica que suministra la pila a través de la reacción química que en ella se produce.

El voltaje o potencial de una pila,  $E$ , depende de las reacciones del electrodo, de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la pila y de la temperatura. Cuando las concentraciones son iguales a 1 M y la temperatura de 25 °C se habla de potencial estándar,  $E^\circ$ .

Para calcular el potencial de una pila, resulta adecuado y simplifica el problema dividir la reacción total de la pila en las dos semirreacciones que la forman: el electrodo en el que se produce la oxidación, llamado ánodo, tiene un determinado potencial (o energía potencial eléctrica), debido a la carga negativa adquirida por los electrones producidos, mientras que en el cátodo, donde se produce la reducción, también existe un determinado potencial debido a la carga positiva adquirida.

En general, estos potenciales se llaman potenciales de electrodo, y están originados por las reacciones redox producidas en la interfase electrodo-disolución.

### El potencial de referencia

Como siempre que se habla de energías potenciales, el problema estriba en definir el nivel de energía potencial cero. Sin embargo, hay que recordar que no es necesario conocer el valor absoluto de la energía potencial de los sistemas, porque lo que siempre interesa es medir diferencias de energía potencial. En el caso de las pilas, lo que interesa es conocer la diferencia de potencial entre los electrodos como medida de la energía que puede suministrar.

Por otro lado, aunque necesitémos medir potenciales absolutos, tampoco lo podríamos hacer, puesto que los aparatos de medida únicamente miden diferencias de potencial.

La solución adoptada consiste en asignar arbitrariamente potencial cero a un semisistema redox concreto y comparar el potencial de los demás semisistemas con el de ese electrodo de referencia. Este electrodo debe ser de fácil construcción y reversible (reacción realizable en los dos sentidos). El electrodo usado universalmente con este fin es el **electrodo estándar de hidrógeno**.

Como es un **electrodo de gas**, con una ampolla dentro de la cual se inyecta gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera, resulta de manejo muy incómodo, por lo que se utilizan otros más consistentes, como el de la figura, de Ag y AgCl.

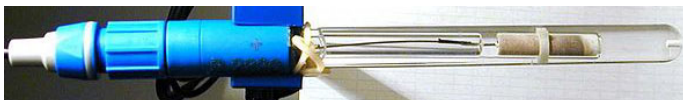


Imagen de Lcolson, Dominio público



Imagen de SPBer, Creative commons

### Comprueba lo aprendido

Que el potencial estándar del electrodo del hidrógeno se haya tomado como origen de la escala de potenciales, indica que (señala la afirmación o afirmaciones correctas):

- ☐ Su potencial es realmente cero.
- ☐ Su potencial es arbitrariamente cero.
- ☐ Se desconoce su valor real.
- ☐ Los demás potenciales reales ven disminuido o aumentado su valor en una cantidad igual al potencial real del electrodo de hidrógeno.

Incorrecto! Esta afirmación es falsa, ya que el potencial del electrodo de hidrógeno se toma como referencia, pero no es cero.

Correcto! Esta afirmación es cierta.

Correcto! Esta afirmación es cierta.

Correcto! Esta afirmación es cierta.

#### Solution

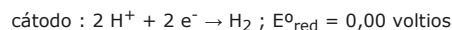
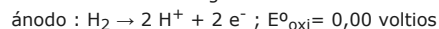
1. Opción correcta

2. Incorrecto  
3. Incorrecto  
4. Incorrecto

## 2.1 El electrodo estándar de hidrógeno

Consta de una pieza de platino sumergida en una disolución de concentración unidad de iones hidronio; además, se burbujea hidrógeno gas a través de la superficie de platino en una corriente ininterrumpida, de modo que la presión de hidrógeno se mantiene constante a 1 atmósfera. Es decir, se trata de un electrodo de gas:  $(\text{Pt}) \text{H}_2 (1 \text{ atm}) / \text{H}^+ (1 \text{ M})$

Según que actúe como polo negativo o positivo en una pila, la reacción que tiene lugar en el electrodo de hidrógeno es:



Este electrodo tiene como inconveniente su difícil manejo. Por esta razón, se usan otros electrodos, más cómodos y que tienen un potencial fijo frente al hidrógeno. El más usado es el electrodo de calomelanos, constituido por mercurio líquido y una disolución saturada de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{KCl}$  1 M, cuyo potencial a 25 °C es 0,28 voltios frente al electrodo de hidrógeno.

Para determinar el potencial estándar de un electrodo o semipila determinado (es decir, cuando las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción son la unidad), se forma una pila entre este electrodo y el de hidrógeno y se mide el potencial (siendo precisos, la diferencia de potencial) entre los electrodos de la pila.

Activa en el simulador "Ver circulación de electrones", y recuerda que los electrones se mueven desde puntos de menor potencial eléctrico a puntos de mayor potencial. Por tanto, el electrodo negativo (de menor potencial) es en el que se produce la oxidación, ya que en él se generan los electrones que van al electrodo en el que se produce la reducción, que es el de mayor potencial.

Simulación de [Hurtado](#), Creative commons

### Reflexiona

Selecciona el electrodo de hidrógeno a la derecha, y ve colocando a la izquierda los electrodos de cinc, aluminio, cobre, estaño y plata.

- Anota en cada caso el potencial que marca el [voltímetro](#), que indica la diferencia de potencial entre ambos electrodos; es decir, el potencial de la pila.
- ¿Qué significa el signo positivo o negativo de los valores obtenidos?
- Ordena la capacidad reductora de los metales.

#### Mostrar retroalimentación

- Los potenciales marcados con cada electrodo son Zn: 0,76 V; Al: 1,62 V; Cu: -0,36 V; Sn: 0,14 V ; Ag: -0,79 V.
- Si el potencial es positivo, los electrones circulan de izquierda a derecha: el metal tiene más tendencia a la oxidación que el hidrógeno, por lo que el metal se oxida a ión metálico y el  $\text{H}^+$

Si el potencial es positivo, los electrones en exceso que se encuentran en el metal tienen más tendencia a la oxidación que el hidrógeno, por lo que el metal se oxida con más facilidad y el  $H^+$  se reduce a  $H_2$ . Si el potencial es negativo, sucede lo contrario.

c) La capacidad reductora mide la tendencia del metal a oxidarse, que será mayor cuanto más positivo sea el potencial medido. Por tanto, el orden es  $Al > Zn > Sn > Cu > Ag$ .

### *Importante*

#### **Potenciales de reducción**

Por convenio, se miden potenciales de reducción; es decir, si en un electrodo que forma una pila con el electrodo de hidrógeno se produce la reducción, se asigna a ese semisistema redox potencial de reducción positivo, ya que hay más tendencia a la reducción que en el semisistema del electrodo de hidrógeno.

Por el contrario, si en el electrodo se produce la oxidación, su potencial de reducción es negativo, ya que en ese electrodo hay menos tendencia a la reducción que en el de hidrógeno, por lo que en este último se produce la reducción.



### 3. Escala de potenciales estándar de reducción

Si al electrodo de hidrógeno se le asigna arbitrariamente el potencial cero, el potencial de la pila coincide con el potencial del otro electrodo. Por ejemplo, si se monta una pila en la que la reacción de pila es  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$  y la pila tiene un potencial experimental de 0,34 V, significa que el potencial de reducción en el semisistema del cobre es de 0,34 V, que es el valor que aparecerá en la tabla de potenciales normales o estándar de reducción.

Es importante señalar que el potencial de oxidación de un semisistema es igual en valor absoluto al de reducción, pero de signo contrario, ya que se refiere a la reacción contraria.

Los potenciales normales se indican en la forma  $E^0$  ( $\text{M}^n/\text{M}$ ) siempre en el sentido de reducción.

**Escala de potenciales estándar de reducción**

Electrodo	Semirreacción de reducción	$E^0$ / V	Poder
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li} (\text{s})$	-3,05	R E D U C T O R
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K} (\text{s})$	-2,92	
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca} (\text{s})$	-2,76	
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na} (\text{s})$	-2,71	
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} (\text{s})$	-2,36	
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{s})$	-1,68	
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-, \text{Pt}$	$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	-0,83	
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} (\text{s})$	-0.73	
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} (\text{s})$	-0.74	
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} (\text{s})$	-0.44	
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} (\text{s})$	-0.28	
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} (\text{s})$	-0.25	
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} (\text{s})$	-0.14	
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s})$	-0.13	
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.00	O X I D A N T E
$\text{S}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{S}, \text{Pt}$	$\text{S} (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{s})$	+0,14	
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+, \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15	
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}, \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,15	
$\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-, \text{Pt}$	$\text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,22	
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0,34	
$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{Pt}$	$\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^- (\text{aq})$	+0,40	
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	$\text{Cu}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0,52	
$\text{I}_2/\text{I}^-, \text{Pt}$	$\text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^- (\text{aq})$	+0,54	
$\text{Pt}, \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77	
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80	
$\text{Br}_2/\text{Br}^-, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^- (\text{aq})$	+1,08	
$\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}, \text{Pt}$	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23	
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$	+1,36	

Como puedes ver en la tabla, los valores más positivos se encuentran a la derecha (oxidantes) y los más negativos a la izquierda (reductores): los metales tienen tendencia a perder electrones (uno los metales alcalinos, dos los alcalinotérreos, dada su estructura electrónica, etc), con lo que se oxidan y son reductores, mientras que los no metales tienen tendencia a ganarlos para completar su última capa electrónica, reduciéndose, por lo que son oxidantes.

Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18						
Período														
1	H 0,00							He						
2	Li -3,05	Be -1,85	B	C	N	O +1,23	F +2,87	Ne						
3	Na -2,71	Mg -2,36	Al -1,66	Si	P	S -0,48	Cl +1,36	Ar						
4	K -2,92	Ca -2,87	Ga -0,49	Ge	As	Se -0,67	Br +1,09	Kr						
5	Rb -2,93	Sr -2,89	In -0,34	Sn -0,14	Sb	Te -0,84	I +0,54	Xe						
6	Cs -2,92	Ba -2,91	Tl -0,34	Pb -0,13	Bi +0,20	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra -2,92												

Importante

Capacidad oxidante y reductora

Cuanto más positivo es el potencial estándar de reducción, mayor tendencia hay a la reducción, es decir mayor es la fuerza oxidante de la especie oxidada. Por tanto, cada semisistema provoca la oxidación de cualquier otro situado en la tabla por encima de él.

Cuanto más negativo es el potencial estándar de reducción, menor tendencia tiene a la reducción, es decir, mayor tendencia hay a que la reacción tenga lugar en el sentido contrario a que está escrita. Por lo tanto, mayor es la fuerza reductora de la especie reducida. Como consecuencia, cada semisistema provoca la reducción de cualquier otro situado en la tabla por debajo de él.

Reflexiona

Utilizando los datos de potenciales de reducción de la tabla periódica anterior ¿cuál es el metal más reductor? ¿Y el no metal más oxidante?

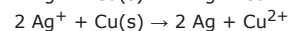
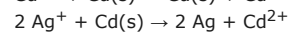
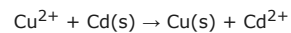
Mostrar retroalimentación

El metal más reductor será el que más tendencia tenga a oxidarse, y su potencial de reducción será el menor de todos: es el caso del litio.

El no metal más oxidante será el que más tendencia tenga a reducirse, y su potencial de reducción será el mayor, caso del flúor.

## Ejercicio resuelto

Sabiendo que las siguientes reacciones redox en disolución acuosa se producen espontáneamente, ordena los metales según su poder reductor creciente.



### Mostrar retroalimentación

Si el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce con el Cd, su potencial de reducción será mayor que el del  $\text{Cd}^{2+}$ .

Si el  $\text{Ag}^{+}$  se reduce con el Cd y con el Cu, su potencial de reducción será mayor que los de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

El orden de potenciales estandar será  $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) > E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ . Por tanto, el metal más reductor será el cadmio, y el menos reductor la plata.

### 3.1 Potencial de una pila

Con los datos de la tabla de potenciales normales de reducción puede calcularse el voltaje que proporciona una pila formada por cualquier pareja de electrodos, y predecir la polaridad de los mismos. Para ello, no tienes mas que escribir las reacciones del electrodo y sus respectivos potenciales, con los signos adecuados. El polo negativo será el electrodo de menor potencial, esto es, el más negativo (o menos positivo), que tenderá a ceder electrones; mientras que el polo positivo será el de mayor potencial (más positivo), que tenderá a captar electrones.

El voltaje de la pila será la diferencia de ambos potenciales, y la reacción global de la pila la suma de las correspondientes reacciones.

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

Fíjate en que solamente debes tener en cuenta que se mantiene el signo del dato del potencial estándar en el proceso en el que se produce la reducción, y se cambia en el caso en el que se produce la oxidación.

En la imagen puedes ver cómo se aplica a la pila Daniell.

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

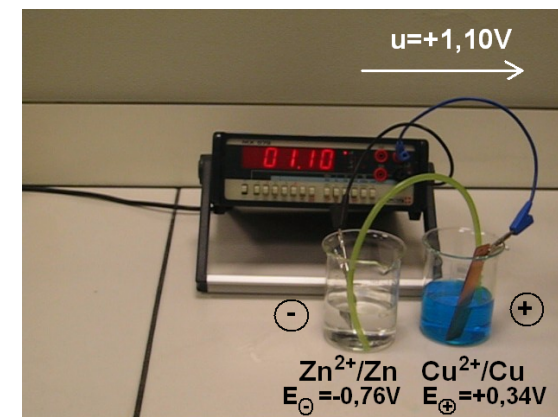


Imagen de Le Rille, Creative commons

#### Importante

#### Potencial de una pila

Para calcular el potencial estándar de una pila, al potencial estándar mayor (reducción en el cátodo) se le quita el potencial estándar menor (oxidación en el ánodo), calculándose así la diferencia entre ambos valores, la diferencia de potencial.

#### Comprueba lo aprendido Últiple

A partir de los siguientes potenciales de reducción estándar:  $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$  y  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ , indica cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:

- ☐ Con un electrodo de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y otro de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  no se puede construir una pila, ya que ambos tienen potenciales de reducción estándar negativos y hace falta que uno sea positivo.
- ☐ Si en una disolución que contiene iones  $\text{Cu}^{2+}$  se introduce una lámina de cinc, sobre ella se depositará cobre metálico.
- ☐ Si a una disolución que contiene iones  $\text{Cd}^{2+}$  se añaden iones  $\text{Cu}^{2+}$ , se depositará cobre metálico.

#### Mostrar retroalimentación

##### Solution

1. Incorrecto
2. Correcto
3. Incorrecto

## Ejercicio resuelto

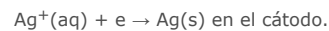
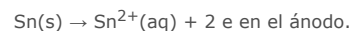
Los potenciales de reducción estándar de los electrodos  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  y  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  son, respectivamente,  $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$  y  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ . Si montas una pila utilizando láminas de ambos metales y disoluciones  $1 \text{ M}$  de sus iones:

- ¿Qué reacciones se producen en los electrodos de esta pila?
- Identifica el ánodo y el cátodo de la pila.
- ¿Cuál es el potencial estándar de la pila formada con estos dos electrodos?

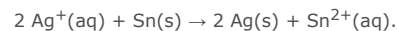
### Mostrar retroalimentación

a) y b) Como el ión  $\text{Ag}^+$  tiene mayor potencial de reducción, se reduce a  $\text{Ag}$ , mientras que el  $\text{Sn}$  se oxida a  $\text{Sn}^{2+}$ . La reacción global es  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ .

Las reacciones en los electrodos son:



Como en la oxidación se liberan dos electrones, se reducirán dos iones  $\text{Ag}$ , co lo que la rección global será



c)  $E^\circ \text{ pila} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,14 \text{ V}) = 0,94 \text{ V}$

## Comprueba lo aprendido

triple

Teniendo en cuenta que  $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  y  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ , el potencial de la pila en la que se produce espontáneamente la reacción  $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$  es:

- ☐ -0,80 V
- ☐ 1,24 V
- ☐ 0,36 V
- ☐ -1,24 V

¡Incorrecto! El potencial de la pila debe ser positivo.

¡Correcto

¡Incorrecto! El potencial de la pila se calcula como la diferencia entre los potenciales del cátodo y el ánodo (el de mayor potencial menos el de menor potencial).

¡Incorrecto! El potencial de la pila debe ser positivo.

### Solution

- Incorrecto
- Opción correcta
- Incorrecto
- Incorrecto

## Para saber más

### Para medir concentraciones iónicas

El potencial de los electrodos depende de las concentraciones iónicas en disolución. De esta forma, el potencial de un electrodo de cobre es 0,34 voltios si la  $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ , pero diferente en el resto de casos.

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una pila en condiciones estandar ( $E^0$ ) con el potencial si las concentraciones son diferentes (E):

$$E = E^0 - \frac{2,303 R T}{n F} \log Q$$

donde Q es el cociente de reacción.

Por ejemplo, en la pila Daniell  $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ , se cumple que:

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Por tanto, si se sabe la  $[Cu^{2+}]$  y se mide el potencial de la pila, se puede determinar la  $[Zn^{2+}]$ .

Este hecho permite disponer de electrodos selectivos, cuyo potencial depende de la concentración de un ión concreto. Si es sensible a la concentración de los iones hidrógeno y la escala de medida es logarítmica, se tiene un medidor de pH, un pHmetro, como el que tienes en la imagen.



Imagen de [Mettler Toledo](#), Uso educativo

## 3.2 Predicción de reacciones redox

Una de las aplicaciones más interesantes de la serie de potenciales estándar de reducción es la posibilidad de predecir si una reacción redox puede ocurrir espontáneamente o no. Con ese fin utilizarás la tabla de potenciales de reducción.

Una reacción redox es espontánea si es positivo el valor del potencial estándar de la pila que podrían formar las dos semirreacciones que constituyen la reacción redox tal como aparece en la reacción correspondiente.

Como ya viste en termoquímica el curso pasado, la espontaneidad de una reacción se relaciona con la variación de energía libre de la misma ( $\Delta G$ ). Debe existir, pues, una relación entre la  $\Delta G$  de la reacción redox y el potencial que produce.

	Proceso espontáneo	Proceso no espontáneo	Equilibrio
$\Delta G^\circ$	$< 0$	$> 0$	$0$
$E^\circ$	$> 0$	$< 0$	$0$

### Importante

#### ¿Cuándo se produce una reacción redox?

Se puede generalizar que si un semisistema tiene un potencial de reducción mayor que el de otro semisistema, en el primero se produce la reducción y en el segundo la oxidación. Por tanto, los semisistemas con potenciales muy positivos se usan como oxidantes y los que lo tienen muy negativo, como reductores.

### Reflexiona

Una disolución contiene iones plomo (II). ¿Puedes introducir en esa disolución una moneda de plata sin que se produzca una reacción química que la estropee (se disuelva, se deposite un metal sobre ella, etc)?

#### Mostrar retroalimentación

Los potenciales de reducción son  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ . Por tanto, la tendencia a la reducción es mayor en los iones  $\text{Ag}^+$  que en los iones  $\text{Pb}^{2+}$ , por lo que la reacción que se producirá espontáneamente será  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ .

Como los reactivos que tienes son  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  y  $\text{Ag}(\text{s})$ , la reacción sería justo la contraria de la espontánea, que no se producirá.

Es decir, puedes introducir la moneda con toda tranquilidad, ya que no habrá reacción que pueda estropearla.

### Comprueba lo aprendido

Indica si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

Cuando se introduce una barra de plomo en una disolución de iones magnesio (II), la concentración de estos iones no cambia.

Sugerencia

☐ Verdadero ☐ Falso

Verdadero

La reacción  $\text{Pb(s)} + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mg(s)}$  no es espontánea, ya que es mayor la tendencia a la reducción del  $\text{Pb}^{2+}$  que del  $\text{Mg}^{2+}$ , con lo que se produciría justo la reacción contraria (fíjate en los potenciales de reducción respectivos).

Si en una disolución hay iones  $\text{Ag}^+$ , es necesario investigar la presencia de iones  $\text{Sn}^{2+}$ .

[Sugerencia](#)

☐ Verdadero ☐ Falso

**Falso**

Habría que hacerlo si no reaccionan entre ellos, ya que si lo hacen no pueden estar juntos, y si hay  $\text{Ag}^+$  no podrá haber  $\text{Sn}^{2+}$ , por lo que no sería necesario hacer la investigación.

Fíjate en que si la plata se reduce, el  $\text{Sn}^{2+}$  debe oxidarse, transformándose en  $\text{Sn}^{4+}$ . Como el potencial de reducción de  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  es 0,80 V, y el de  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  es de 0,15 V, se produce la reacción  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ .

Es decir, ambos iones reaccionan entre ellos, por lo que si hay uno de ellos no puede estar el otro, y no es necesario hacer la investigación.

## Reflexiona

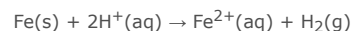
Explica por qué cuando se introduce un clavo de hierro en una disolución de HCl, el clavo se disuelve y se forman burbujas.

**Mostrar retroalimentación**

El Fe se oxida a  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ , por lo que debe producirse una reducción, del  $\text{H}^+$  o del  $\text{Cl}^-$  que producen el HCl. Como el  $\text{Cl}^-$  ya no puede disminuir su número de oxidación, la única posibilidad es que se reduzca el  $\text{H}^+$ .

El potencial de reducción del  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  es de -0,44 V y el de  $\text{H}^+/\text{H}_2$  es 0 V; por tanto, el  $\text{H}^+$  se reducirá a  $\text{H}_2$  mientras que el Fe se oxidará a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Es decir, el hierro se disuelve y se forman burbujas de gas hidrógeno, de acuerdo con la reacción:





## 4. Aplicaciones de las reacciones redox

---

### Tipos de pilas

Evidentemente, interesan pilas que tengan una diferencia de potencial elevada, para que puedan realizar el máximo trabajo eléctrico posible. Además, su construcción debe ser sencilla y han de resultar de fácil manejo.

La **pila Daniell** es un ejemplo de pila húmeda y no posee estas características, ya que es frágil e incómoda (¿imaginas tener que llevar semejante dispositivo de un sitio a otro?). Igual sucede con la **pila Leclanché**, que usa un electrodo de cinc y otro de carbono, rodeado este último por dióxido de manganeso con cloruro amónico como electrolito.

Las pilas que más se usan y que ya conoces son las **pilas secas**, que son una modificación de la pila Leclanché en la que la disolución se ha sustituido por una pasta sólida. El potencial de esta pila es de 1,5 voltios y es independiente del tamaño o cantidad de reactivos que lleve, ya que con el tamaño aumenta la corriente eléctrica que produce, pero no el voltaje entre los electrodos. Por supuesto, como los reactivos se van transformando con el uso, llega un momento en que la pila se agota (está descargada).

Otras pilas de este tipo son las **pilas alcalinas** de manganeso-cinc ( $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ ) y de cadmio-mercurio ( $\text{Cd-HgO}$ ), en las que las reacciones se producen en medio básico, caracterizadas por mantener un voltaje más elevado durante un tiempo mayor.

Existen otras pilas, llamadas secundarias, **acumuladores o baterías**, capaces de regenerar los reactivos por aplicación de corriente eléctrica. Cuando se descargan, la energía química se transforma en eléctrica, mientras que se produce el proceso contrario en la carga. Un ejemplo muy utilizado es la batería del teléfono móvil.

En la simulación siguiente tienes un panorama general de los tipos de pilas que hay en el mercado. Es importante que diferencies los tipos que hay, además de alguna de sus ventajas e inconvenientes, así como su uso.

Simulación de [Consumer](#), Uso educativo

### Prevención de la corrosión

Es imprescindible que los metales no se oxiden para que mantengan sus propiedades mecánicas: si se oxidasen las vigas de hierro, los edificios podrían caer. Existen muchos tipos de tratamiento: pintar el metal, recubrirlo con una capa de otro metal más resistente, o bien protegerlo de la forma que puedes ver en la imagen.

Fíjate en que el metal más noble no se oxida, sino que lo hace el menos noble (el más reactivo). Por ejemplo, las conducciones de hierro se pueden proteger con ánodos de cinc, que se van oxidando y que cada cierto tiempo hay que reemplazar.

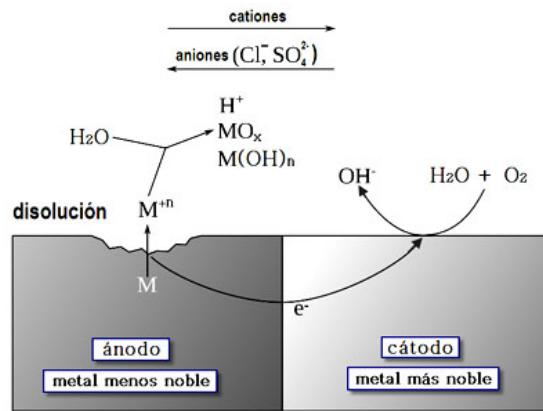


Imagen de [Martín](#), Creative commons



Imagen de [Ktoetx](#), Dominio público



Imagen de [Aeegy](#), Creative commons

### Reciclaje de pilas

En la historia inicial has visto la enorme cantidad de pilas que se consume anualmente en España, así que puedes hacerte una idea de las que se utilizan en el mundo. Es necesario reciclarlas (fíjate en el símbolo de reciclado de las pilas de litio), llevándolas a contenedores que se tratan en plantas especializadas. De esta forma se evita que los metales pasen a las corrientes de agua y al terreno si se depositan en vertederos.

### Pilas de combustible

Son dispositivos en los que la fuente de energía química que produce la corriente eléctrica se almacena en depósitos externos, que se pueden recargar. Actualmente ya hay autobuses de hidrógeno circulando por muchas ciudades. En el simulador siguiente puedes ver su funcionamiento.

Simulación de [Consumer](#), Uso educativo

*Para saber más*

Objetivos

### La batería de los coches

El modelo de acumulador más tradicional es el de plomo: la batería de acumuladores de los coches está formada por seis acumuladores de plomo asociados en serie, siendo su voltaje de 12 voltios.

El electrodo positivo es de dióxido de plomo, y el negativo de plomo, sumergidos en una disolución de ácido sulfúrico.

El estado de la batería se comprueba por la densidad del electrolito: una densidad baja indica que la concentración de sulfúrico es pequeña y la batería está parcialmente descargada (la disolución de sulfúrico es más densa que el agua). También lo indica la aparición de un precipitado blanco de sulfato de plomo en los electrodos.

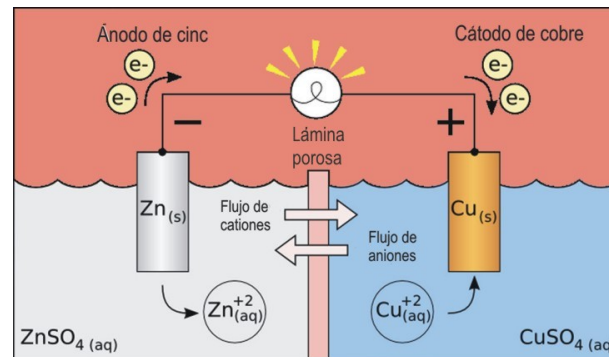
En la simulación tienes una información sencilla y completa del funcionamiento de la batería de los coches.

## Resumen

### Importante

#### Descripción de una pila

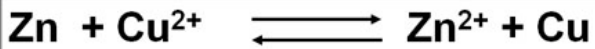
Son sistemas en los que se transforma energía química en energía eléctrica y se llaman **pilas electroquímicas**, **pilas galvánicas** o sencillamente pilas.



Los electrones que se liberan en el **ánodo**, donde se produce la **oxidación**, pasan a través de un hilo conductor antes de que se capten en el **cátodo**, en el que se produce la **reducción**. Las dos láminas metálicas se llaman **electrodos**.

### Importante

### Notación de una pila



**ánodo**

**cátodo**

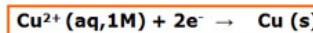
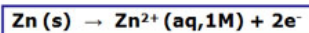


Representa

## Representa

Semirreacción de oxidación

Semirreacción de reducción



**Representa el puente salino**

## Importante

### Potenciales de reducción

Por convenio, se miden potenciales de reducción; es decir, si en un electrodo que forma una pila con el electrodo de hidrógeno se produce la reducción, se asigna a ese semisistema redox potencial de reducción positivo, ya que hay más tendencia a la reducción que en el semisistema del electrodo de hidrógeno.

Por el contrario, si en el electrodo se produce la oxidación, su potencial de reducción es negativo, ya que en ese electrodo hay menos tendencia a la reducción que en el de hidrógeno, por lo que en este último se produce la reducción.

## Importante

### Capacidad oxidante y reductora

Cuanto más positivo es el potencial estándar de reducción, mayor tendencia hay a la reducción, es decir mayor es la fuerza oxidante de la especie oxidada. Por tanto, cada semisistema provoca la oxidación de cualquier otro situado en la tabla por encima de él.

Cuanto más negativo es el potencial estándar de reducción, menor tendencia tiene a la reducción, es decir, mayor tendencia hay a que la reacción tenga lugar en el sentido contrario a que está escrita. Por lo tanto, mayor es la fuerza reductora de la especie reducida. Como consecuencia, cada semisistema provoca la reducción de cualquier otro situado en la tabla por debajo de él.



## *Importante*

---

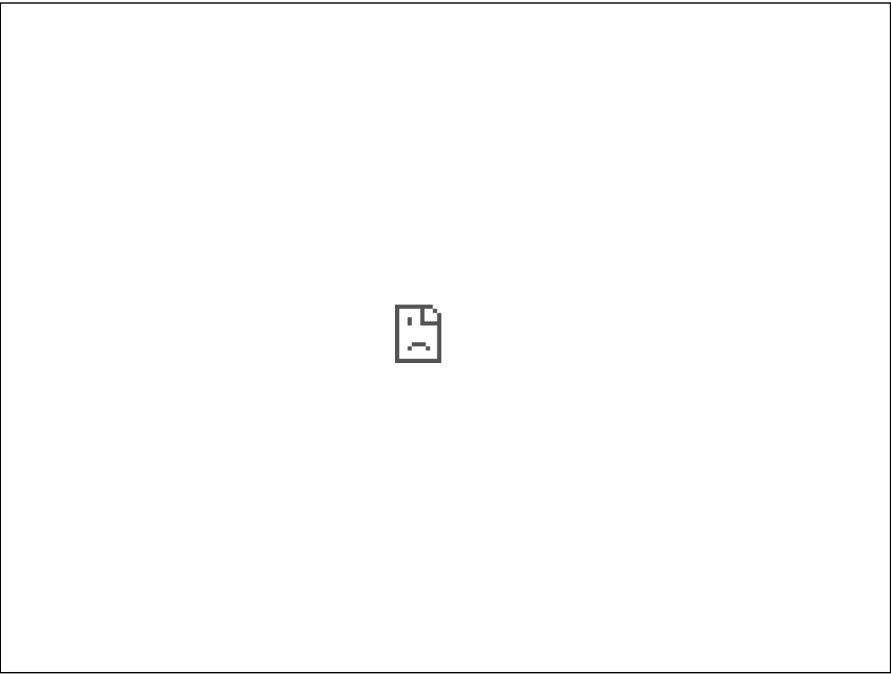
### **¿Cuándo se produce una reacción redox?**

Se puede generalizar que si un semisistema tiene un potencial de reducción mayor que el de otro semisistema, en el primero se produce la reducción y en el segundo la oxidación. Por tanto, los semisistemas con potenciales muy positivos se usan como oxidantes y los que lo tienen muy negativo, como reductores.

# Imprimible

---

Descargar [imprimible](#) (pdf - 1564 KB).





(<http://www.juntadeandalucia.es/index.html>)

# Contenidos y recursos educativos de Andalucía



(<http://www.juntadeandalucia.es/educacion/webportal/web/educacion-permanente>)

## Aviso Legal

---

El presente texto (en adelante, el "**Aviso Legal**") regula el acceso y el uso de los contenidos desde los que se enlaza. La utilización de estos contenidos atribuye la condición de usuario del mismo (en adelante, el "**Usuario**") e implica la aceptación plena y sin reservas de todas y cada una de las disposiciones incluidas en este Aviso Legal publicado en el momento de acceso al sitio web. Tal y como se explica más adelante, la autoría de estos materiales corresponde a un trabajo de la **Comunidad Autónoma Andaluza, Consejería de Educación y Deporte (en adelante Consejería de Educación y Deporte)**.

Con el fin de mejorar las prestaciones de los contenidos ofrecidos, la Consejería de Educación y Deporte se reserva el derecho, en cualquier momento, de forma unilateral y sin previa notificación al usuario, a modificar, ampliar o suspender temporalmente la presentación, configuración, especificaciones técnicas y servicios del sitio web que da soporte a los contenidos educativos objeto del presente Aviso Legal. En consecuencia, se recomienda al Usuario que lea atentamente el presente Aviso Legal en el momento que acceda al referido sitio web, ya que dicho Aviso puede ser modificado en cualquier momento, de conformidad con lo expuesto anteriormente.