#### Tema 9: Reacciones de oxidación-reducción

- Proceso de oxidación-reducción.
- Ajuste de reacciones red-ox.
- Potencial de electrodo.
- Celda electroquímica.
- Esquema de la celda.
- Potenciales estandar de los electrodos.
- Potencial de celda y energía libre.
- Potencial de celda y concentración: ecuación de Nernst.
- Celdas y producto de solubilidad.
- Celdas de concentración.

#### Introducción

#### Procesos químicos en los que hay un intercambio de electrones.

- Procesos homogéneos (reacciones redox)
- Procesos heterogéneos (electrodos)
  - Cambio químicos causados por una corriente eléctrica y producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas.
  - Según la definición anterior tenemos dos tipos de células:
    - Células galvánicas o voltaicas:
       Reacc. químicas (espontánea) 

      Corriente electr.
    - Células electrolíticas:
       Corriente electr. ⇒ Reac. químicas (no espontánea).

#### Tema 9: Reacciones de oxidación-reducción

- Conceptos básicos:
  - Estado de oxidación o número de oxidación
  - Oxidación y reducción
  - Semirreacción
  - Ajuste de reacciones redox.
  - Valoraciones redox.
- Electroquímica.
- Serie electromotriz: semirreacciones y potenciales de electrodo.
- Tipos de electrodos.
- Efecto de la concentración sobre el voltaje: Ecuación de Nernst.

#### Estado de oxidación

- Estado de oxidación (o número de oxidación) de un átomo en un ion o molécula es la valencia que parece tener ese átomo según unas reglas arbitrarias.
- Regla general de asignación de estados de oxidación (e.o.):
  - Se imagina la situación límite (no real) de que los electrones de un enlace se hayan transferido completamente al átomo más electronegativo del enlace.
  - El estado de oxidación de cada átomo es la carga que tiene tras esta operación mental.
    - e.o. positivo: el átomo pierde total o parcialmente electrones en la molécula respecto al átomo aislado neutro.
    - e.o. negativo: el átomo gana total o parcialmente electrones en la molécula respecto al átomo aislado neutro.

## Reglas básicas de asignación de estados de oxidación

Los e.o. de los átomos en sus compuestos de determinan aplicando las reglas siguientes, **en orden**, hasta donde sea necesario:

- **1** El e.o. de un átomo individual sin combinar químicamente con otros elementos es 0.
- 2 La suma de los e.o. de todos los átomos de una molécula neutra es 0; la de todos los átomos de un ión es la carga del ión.
- En sus compuestos, los metales alcalinos (Grupo 1) tienen e.o. +1 y los alcalinotérreos (Grupo 2) tienen e.o. +2.
- En sus compuestos, el e.o. del F es -1.
- **5** En sus compuestos, el e.o. del H es +1.
- En sus compuestos, el e.o. del O es -2.
- En sus compuestos binarios con metales, los elementos del Grupo 17 (F, Cl, ...) tienen e.o. -1, los del Grupo 16 (O, S, ...) tienen e.o. -2, y los del Grupo 15 (N, P, ...) tienen e.o. -3.

# Estado de oxidación (ejemplos)

#### Semirreacciones

Semirreacciones de reducción y de oxidación:
 Cada una de las dos partes en que se separa una reacción redox y en las que se aíslan la reducción (ganancia de e<sup>-</sup>) y la oxidación (pérdida de e<sup>-</sup>).

$$Cu(s) + 2Ag^{+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

$$\begin{aligned} RH_2 + NAD^+ &\rightarrow R + H^+ + NADH \\ NAD^+ + H^+ + 2e^- &\rightarrow NADH \\ RH_2 &\rightarrow R + 2H^+ + 2e^- \end{aligned}$$

## Ajustes de reacciones redox

#### Método del ión-electrón (método de la semirreacción)

- Descomponer los compuestos en sus iones (los que se formarían en disolución acuosa).
- Identificar elementos que cambian su número de oxidación y escribir semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.
- Ajustar las semirreacciones como si estuviéramos en medio ácido, siguiendo estos pasos:
  - Ajustar los átomos que no sean H ni O.
  - Ajustar los O, utilizando H<sub>2</sub>O.
  - Ajustar los H, utilizando H<sup>+</sup>.
  - Ajustar la carga utilizando e<sup>-</sup>.
- 4.- Igualar el número de e<sup>-</sup> de ambas semirreacciones multiplicando una o ambas por números enteros.
- 5.- Sumar las semirreacciones y simplificar las especies comunes en ambos lados de las reacción global.

## Ajustes de reacciones redox

#### Método del ión-electrón (II)

- 6.- Completar la reacción con los compuestos o iones que no participan en las oxidaciones y reducciones.
- 7.- Obtener los compuestos que se habían disociado en iones en el paso 1. a partir de esos mismos iones.
- 8.- Comprobar el ajuste del número de átomos y del número de cargas.

Si la reacción es en <u>medio ácido</u> ya estaría ajustada pero si es en <u>medio básico</u> debemos realizar los siguientes pasos adicionales:

- 9.- Sumar a ambos lados de la ecuación obtenida tantos  $\mathsf{OH}^-$  como iones  $\mathsf{H}^+$  aparezcan en ella.
- 10.- Combine los iones  $OH^-$  y  $H^+$  en el lado de la ecuación en que aparezcan juntos. Simplificar las moléculas de  $H_2O$  si aparecen en ambos lados de la reacción.
- 11.- Comprobar el ajuste del número de átomos y del número de cargas.

# Ajustes de reacciones redox (ejemplo)

#### Reacción:

$$\mathsf{KMnO_4} \, + \, \mathsf{H_2O_2} \, + \, \mathsf{H_2SO_4} \, \rightarrow \, \mathsf{O_2} \, + \, \mathsf{MnSO_4} \, + \, \mathsf{K_2SO_4} \, + \, \mathsf{H_2O}$$

 Descomponer los compuestos en sus iones (los que se formarían en disolución acuosa).

$${\rm K}^{+} + {\rm MnO_{4}^{-}} + {\rm H_{2}O_{2}} + 2{\rm H}^{+} + {\rm SO_{4}^{2-}} \rightarrow {\rm O_{2}} + {\rm Mn^{2+}} + {\rm SO_{4}^{2-}} + 2{\rm K}^{+} + {\rm SO_{4}^{2-}} + {\rm H_{2}O_{4}^{2-}}$$

(2.) Identificar elementos que cambian su número de oxidación y escribir semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.

$$\operatorname{Mn} \operatorname{O}_4^- \to \operatorname{Mn}^{2+}$$

$$H_2 \stackrel{-1}{O}_2 \rightarrow \stackrel{0}{O}_2$$

- (3.) Ajustar las semirreacciones como si estuviéramos en medio ácido, siguiendo estos pasos:
- (3a.) Ajustar los átomos que no sean H ni O.
- (3b.) Ajustar los O, utilizando  $H_2O$ .  $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
- (3c.) Ajustar los H, utilizando H<sup>+</sup>.  $MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$H_2O_2 \ \rightarrow \ O_2 + 2H^+$$

(3d.) Ajustar la carga utilizando e<sup>-</sup>.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$



# Ajustes de reacciones redox (ejemplo II)

(4.) Igualar el número de e<sup>-</sup> de ambas semirreacciones multiplicando una o ambas por números enteros.

$$\left( \mathsf{MnO_4^-} + 8\mathsf{H^+} + 5\mathsf{e^-} \ \to \ \mathsf{Mn^{2+}} + 4\mathsf{H_2O} \right) \times 2$$
 
$$\left( \mathsf{H_2O_2} \ \to \ \mathsf{O_2} + 2\mathsf{H^+} + 2\mathsf{e^-} \right) \times 5$$

(5.) Sumar las semirreacciones y simplificar las especies comunes en ambos lados de las reacción global.

$$2 MnO_4^- + 5 H_2 O_2 + 6 H^+ \ \rightarrow \ 5 O_2 + 2 Mn^{2+} + 8 H_2 O$$

(6.) Completar la reacción con los compuestos o iones que no participan en las oxidaciones y reducciones.
2MnO<sub>a</sub><sup>-</sup> + 5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 6H<sup>+</sup> → 5O<sub>2</sub> + 2Mn<sup>2+</sup> + 8H<sub>2</sub>O

$$3SO_4^- \rightarrow 3SO_4^-$$
 ;  $2K^+ \rightarrow 2K^+$ 

$$2\mathsf{K}^{+} \ + 2\mathsf{MnO}_{4}^{-} \ + 5\mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{2} \ + 6\mathsf{H}^{+} \ + 3\mathsf{SO}_{4}^{2-} \ \to \ 5\mathsf{O}_{2} \ + 2\mathsf{Mn}^{2+} \ + 2\mathsf{SO}_{4}^{2-} \ + 2\mathsf{K}^{+} \ + \mathsf{SO}_{4}^{2-} \ + 8\mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{4}^{2-} \ + 2\mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{4}^{2-} \ + 2\mathsf{O}_{4}^{2-} \ + 2\mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{4}^{2-} \ + 2\mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{4}^{2-} \ + 2\mathsf{O}_{4}^{2-} \ + 2\mathsf{O}_{4}^{2-$$

(7.) Obtener los compuestos que se habían disociado en iones en el paso (1) a partir de esos mismos iones.

$$2\mathsf{KMnO_4} + 5\mathsf{H_2O_2} + 3\mathsf{H_2SO_4} \to 5\mathsf{O_2} + 2\mathsf{MnSO_4} + \mathsf{K_2SO_4} + 8\mathsf{H_2O}$$

(8.) Comprobar el ajuste del número de átomos y del número de cargas.



# Ajustes de reacciones redox (medio básico III)

Reacción sin ajustar:

$$\mathsf{MnO}_{4(ac)}^{-} + \mathsf{CN}_{(ac)}^{-} \ \to \ \mathsf{MnO}_{2(s)} + \mathsf{OCN}_{(ac)}^{-}$$

Reacción ajustada como si el medio fuera ácido:

$$2\mathsf{MnO}_{4(ac)}^{-} + 3\mathsf{CN}_{(ac)}^{-} + 2\mathsf{H}^{+} \ \rightarrow \ 2\mathsf{MnO}_{2(s)} + 3\mathsf{OCN}_{(ac)}^{-} + \mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{(1)}$$

(9.) Sumar a ambos lados de la ecuación obtenida tantos OH<sup>-</sup> como iones H<sup>+</sup> aparezcan en ella.

$$2\mathsf{MnO}_{4(ac)}^{-} + 3\mathsf{CN}_{(ac)}^{-} + 2\mathsf{H}_{(ac)}^{+} + 2\mathsf{OH}_{(ac)}^{-} \ \rightarrow \ 2\mathsf{MnO}_{2(s)} + 3\mathsf{OCN}_{(ac)}^{-} + \mathsf{H}_2\mathsf{O}_{(l)} + 2\mathsf{OH}_{(ac)}^{-}$$

(10.) Combine los iones  $OH^-$  y  $H^+$  en el lado de la ecuación en que aparezcan juntos. Simplificar las moléculas de  $H_2O$  si aparecen en ambos lados de la reacción.

$$\begin{split} & 2\mathsf{MnO}_{4(ac)}^{-} + 3\mathsf{CN}_{(ac)}^{-} + 2\mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{(\mathit{I})} \ \rightarrow \ 2\mathsf{MnO}_{2(\mathit{s})} + 3\mathsf{OCN}_{(ac)}^{-} + \mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{(\mathit{I})} + 2\mathsf{OH}_{(ac)}^{-} \\ \\ & \boxed{ 2\mathsf{MnO}_{4(ac)}^{-} + 3\mathsf{CN}_{(ac)}^{-} + \mathsf{H}_{2}\mathsf{O}_{(\mathit{I})} \ \rightarrow \ 2\mathsf{MnO}_{2(\mathit{s})} + 3\mathsf{OCN}_{(ac)}^{-} + 2\mathsf{OH}_{(ac)}^{-} \\ \end{split} }$$

(11.) Comprobar el ajuste del número de átomos y del número de cargas.

→ □ ト → □ ト → 重 ト → 重 → りへで

#### Valoraciones Redox

Valoración: Reacción que se realiza al añadir de manera controlada una disolución sobre otra.

Punto de equivalencia: Momento en el que los reactivos de ambas disoluciones han reaccionado completamente.

Detección del punto de equivalencia: Variación de pH o del potencial, cambio de color de un indicador o de algún reactivo, aparición de un precipitado, ...

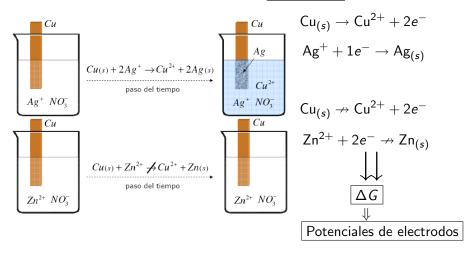
Ejemplo de valoración redox:

$$\mathsf{MnO}_4^- + 8\mathsf{H}^+ + 5\mathsf{Fe}^{2+} \to \mathsf{Mn}^{2+} + 5\mathsf{Fe}^{3+} + 4\mathsf{H}_2\mathsf{O}$$
 (violeta) (incoloro)

$$\underbrace{\begin{pmatrix} V_{\textit{disol.}} \; \mathsf{MnO}_4^- \times [\mathsf{MnO}_4^-] \end{pmatrix}}_{\mathsf{mol} \; \mathsf{MnO}_4^-} \times \underbrace{\frac{5 \; \textit{mol} \; \mathsf{Fe}^{2+}}{1 \; \textit{mol} \; \mathsf{MnO}_4^-}}_{\mathsf{relación} \; \mathsf{de} \; \mathsf{moles}} = \underbrace{\begin{pmatrix} V_{\textit{disol.}} \; \mathsf{Fe}^{2+} \times [\mathsf{Fe}^{2+}] \end{pmatrix}}_{\mathsf{mol} \; \mathsf{Fe}^{2+}}$$

# Electroquímica, Introducción

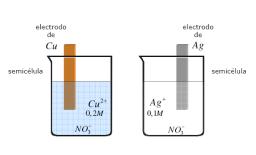
Dos ejemplos de posibles reacciones redox heterogéneas.



#### Semirreacciones

Un electrodo<sup>1</sup> es una pieza de metal (Me) que sumergido en una disolución que contiene iones del propio metal ( $Me^{n+}$ ) forma una semicélula.

$$M_{(s)} \xrightarrow{\underset{\text{reducción}}{\text{oxidación}}} M^{n+} + ne^{-}$$



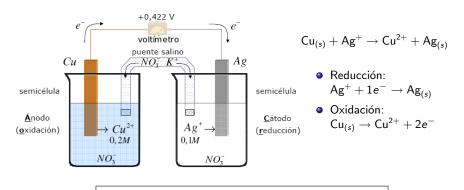
$$\begin{array}{l} Cu_{(s)} + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + \\ 2Ag_{(s)} \end{array}$$

- Reducción:
  - $\mathsf{Ag}^+ + \mathsf{1e}^- \to \mathsf{Ag}_{(s)}$
- Oxidación:  $Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>A veces se llama electrodo a toda la semicelula.

#### Semirreacciones

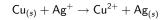


- Ánodo → Oxidación → Perdida de e<sup>-</sup>.
- Cátodo  $\rightsquigarrow$  Reducción  $\rightsquigarrow$  Ganancia de  $e^-$ .

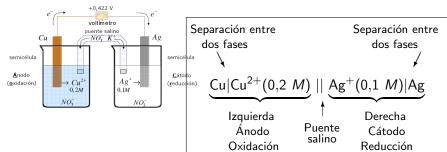
Esquema de la célula:  $Cu|Cu^{2+}(0,2 M)||Ag^{+}(0,1 M)|Ag$ 



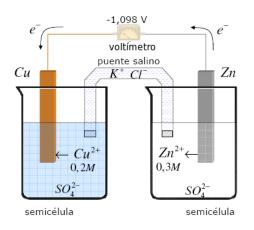
# Esquema de una célula



- $\bullet \ \, \mathsf{Reducci\'on} \colon \mathsf{Ag}^+ + 1e^- \to \mathsf{Ag}_{(s)} \\$
- Oxidación:  $Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

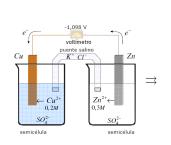


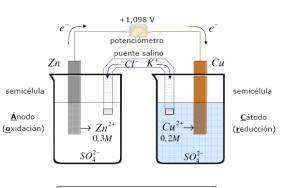
#### Semirreacciones



- Reacción NO espontanea:  $Cu_{(s)} + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn_{(s)}$
- Reacción espontanea:  $Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}$ 
  - Reducción:  $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$
  - Oxidación:  $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

#### Semirreacciones





$$Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}$$

- Reducción:  $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$
- Oxidación:  $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

#### Potenciales de Electrodo

El voltaje medido en una célula electroquímica es la diferencia de potencial entre sus electrodos, o fuerza electromotriz (fem).

Una dif. de potencial de 1 V indica que se realiza un trabajo de 1 J por cada 1 C de carga que pasa por el circuito eléctrico; o que hay suministrar una energía de 1 J para que pase 1 C de carga (según el convenio de signos).  $\boxed{1 \ J = 1 \ V \times 1 \ C}$ .

 Podríamos calcular la fem de células electroquímicas hipotéticas si conociésemos los potenciales de sus respectivos electrodos, por resta

$$E_{cel} = E_{cstodo} - E_{sanodo}$$

- Problema: No existe una escala absoluta de potenciales de electrodo.
- Solución: Se define una escala arbitraria de potenciales de electrodo, por convenio internacional, por medio de:
  - asignar potencial cero a un electrodo concreto, el electrodo estándar de hidrógeno (EEH), y
  - 2 elegir el signo de la *fem* de modo que a mayor valor del potencial mayor tendencia a reducirse (poder oxidante).

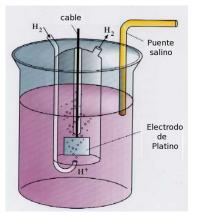
# Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH)

- Electrodo de referencia:
   Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)
- Reacción:

$$2H^+(1M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1bar)$$

- Esquema:  $Pt|H_2(g, 1bar)|H^+(1M)$
- Potencial de electrodo:

$$E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}.$$



(suponemos que actividad de  $H^+=1\approx [H^+]=1$  M y 1 bar  $\approx 1$  atm).

# Potencial Estándar de Electrodo a 298 K $(E^0 V)$

Reacción	E <sup>0</sup> (V)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$	+1.78
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1.51
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.33
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$Ag^{+} + 1e^{-} \to Ag^{0}$	+0.80
$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$MnO_4^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}$	+0.34
$\operatorname{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \operatorname{Sn}^{2+}$	+0.15
$\boxed{2H^+ + 2e^- \ \to \ H_2}$	0.0

Reacción	E <sup>0</sup> (V)
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.0
$\begin{array}{l} Pb^{2+} + 2e^- &\to Pb \\ Sn^{2+} + 2e^- &\to Sn \\ S + 2e^- &\to s^{2-} \\ Zn^{2+} + 2e^- &\to Zn^0 \\ 2H_2O + 2e^- &\to H_2 + 2OH^- \\ Mn^{2+} + 2e^- &\to Mn \\ Mi^{3+} + 3e^- &\to Al^0 \\ Mg^{2+} + 2e^- &\to Mg^0 \\ Na^{4+} + 1e^- &\to Na^0 \\ \end{array}$	-0.13 -0.14 -0.48 -0.76 -0.83 -1.18 -1.66 -2.36 -2.71
0	

# Potencial Estándar de una célula $(E_{cel}^0)$

$$E_{cel}^{0} = E^{0}(derecha) - E^{0}(izquierda)$$
  
=  $E^{0}(cátodo) - E^{0}(ánodo)$   
=  $E^{0}(reducción) - E^{0}(oxidación)$ 

#### Ejemplo:

$$Zn^{2+}(1\ M)|Zn_{(s)}||Cu^{2+}(1\ M)|Cu_{(s)}$$
  $Zn_{(s)} o Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$  izquierda, ánodo, oxidación  $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- o Cu_{(s)}$  derecha, cátodo, reducción  $E_{cel}^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn)$   $= 0,340\ V - (-0,763\ V) = 1,103\ V$ 

## Ejemplo

¿Cuáles de las siguientes reacciones se darán espontáneamente en medio ácido cuando reactivos y productos estén en condiciones estándar a 298K? Completa y ajusta las ecuaciones.

a) 
$$I^- + NO_3^- \rightarrow I_2 + NO$$

b) 
$$H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S$$

Datos adicionales:  $E^{o}(H_{2}SO_{3},H^{+}/S) = 0.45 \text{ V}$ 

(a)

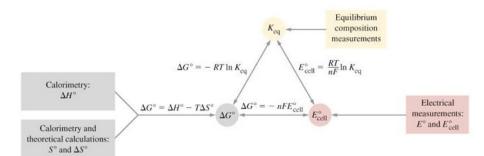
$$\begin{pmatrix} 2I^{-} & \rightarrow & I_{2} + 2e^{-} \\ NO_{3}^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} & \rightarrow & NO + 2H_{2}O \end{pmatrix} \times 3 \quad E^{0} = 0,54 \ V$$

$$6I^{-} + 2NO_{3}^{-} + 8H^{+} \quad \rightarrow \quad 3I_{2} + 2NO + 4H_{2}O \qquad \qquad E^{0} = ?$$

$$E_{cel}^{0} = E_{catodo}^{0} - E_{anodo}^{0} = 0,96 - 0,54 = 0,42 \ V$$



# Variación de energía libre.



#### Un metal en medio ácido.

- Para que un proceso estandar sea espontáneo debe ocurrir que:  $\Delta G_0 < 0 \Rightarrow E_{\rm pila} > 0$ . Los metales Ag,Cu, ... tienen el potencial estandar de reducción positivo; con lo que en medios ácidos no se oxidan espontáneamente.
- Los metales como plomo y el zinc que tienen de reducción negativos son los que se oxidan en medio ácido, propiciando la reducción del H<sup>+</sup>.

$$M(s) \rightarrow M^{2+}(aq) + 2 e^{-}$$
  $E^{\circ} = -E^{\circ}_{M^{2+}/M}$   
 $2 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \rightarrow H_{2}(g)$   $E^{\circ}_{H^{+}/H_{2}} = 0 V$ 

$$2 H^{+}(aq) + M(s) \rightarrow H_{2}(g) + M^{2+}(aq)$$

$$\boldsymbol{E}_{\text{cell}}^{\circ} = \boldsymbol{E}_{\text{H}^{+}/\text{H}_{2}}^{\circ} - \boldsymbol{E}_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^{\circ} = -\boldsymbol{E}_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^{\circ}$$

# Variación de energía libre.

• Cuando el proceso redox se produce espontáneamente tenemos que:

$$\Delta \textit{G} = \Delta \textit{G}^0 + \textit{R} \; \textit{T} \log_e \textit{Q} = -\textit{n} \, \textit{F} \; \textit{E}_{\rm pila}^0 + \textit{R} \; \textit{T} \log_e \textit{Q} < 0$$

la reacción transcurre hasta alcanzar el equilibrio  $\Delta G = 0$ :

$$0 = \Delta G^{0} + R T \log_{e} K_{eq} = -n F E_{\text{pila}}^{0} + R T \log_{e} K_{eq}$$
$$E_{\text{pila}}^{0} = \frac{R T}{n F} \log_{e} K_{eq}$$

ullet Por analogía con  $\Delta G^0$  y  $E^0_{
m pila}$  se establece:

$$\Delta G = -nF E_{\text{pila}} \qquad E_{\text{pila}} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$-nF E_{\text{pila}} = -nF E_{\text{pila}}^{0} + R T \log_{e} Q \qquad E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{0} - \frac{R T}{nF} \log_{e} Q$$

$$E_{\text{pila}}(T = 298K) = E_{\text{pila}}^{0} - \frac{0,0592 V}{n} \log_{10} Q$$

#### Combinación de semirreacciones.

 Para obtener el potencial estandar de varias reacciones en secuencia se deben sumar las energías libres y no los potenciales:

$$Fe^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Fe(s)$$
  $E_{Fe^{3+}/Fe} = ?$ 

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Fe(s)$$
  $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.440 \text{ V}$   $\Delta G^{\circ} = +0.880 \text{ J}$ 

$$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$$
  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0.771 \text{ V}$   $\Delta G^{\circ} = -0.771 \text{ J}$ 

Fe<sup>3+</sup>(aq) + 
$$3e^- \rightarrow$$
 Fe(s)  $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = 0.331 \text{ V} \quad \Delta G^{\circ} = +0.109 \text{ V}$ 

$$\Delta G^{\circ} = +0.109 \text{ V} = -nFE^{\circ}$$

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = +0.109 \text{ V}/(-3F) = -0.0363 \text{ V}$$

#### Combinación de semirreacciones.

- Para obtener el potencial estandar de la pila se toma:  $E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 E_{\text{ánodo}}^0$ .
- Para la reacción:  $2 Ag^{+1} (ac) + Cu (s) \rightleftharpoons Cu^{+2} (ac) + 2 Ag (s)$  tenemos  $E_{pila}^0 = E_{c{\acute a}todo}^0 E_{{\acute a}nodo}^0 = 0.80 0.34 = 0.46 \, \mathrm{V}$  a pesar del coeficiente 2 del Ag.
- Usando  $\Delta G = E \cdot q = -E \cdot q_e \cdot n \cdot N_{av} = -E \cdot n \cdot F$  para cada semirreacción tenemos:

$$Ag^{+1}(ac) + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s)$$
  $\Delta G_1 = -77.1 \,\mathrm{kJ/mol}$   $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{+2}(ac) + 2 \,e^{-}$   $\Delta G_2 = +65.5 \,\mathrm{kJ/mol}$ 

• Con lo que (F=-96400 cul, n=2)

$$\Delta G = E_0 \cdot n \cdot F = 2 \cdot \Delta G_1 + \Delta G_2 = -88.7 \,\mathrm{kJ/mol}$$

• Al final se llega a  $E_0 = 0.46 \, \mathrm{V}$  con o que se demuestra que  $E_{pila}^0 = E_{\mathrm{cátodo}}^0 - E_{\mathrm{ánodo}}^0$  independientemente del número de electrones involucrados en el proceso redox y de cuantas veces se use cada semirreacción.

# Ejemplo.



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} \circ -\frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Ag}^{+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.029 \text{ V} - 0.018 \text{ V} = 0.011 \text{ V}$$

$$Pt|Fe^{2+}(0.10 \text{ M}),Fe^{3+}(0.20 \text{ M})||Ag^{+}(1.0 \text{ M})|Ag(s)$$

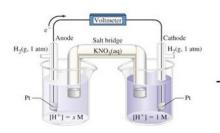
$$Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$$



# pHmetro.

# Two half cells with identical electrodes but different ion concentrations.

$$Pt|H_2(1 \text{ atm})|H^+(x M)|H^+(1.0 M)|H_2(1 \text{ atm})|Pt(s)$$



$$2 H^+(1 M) + 2 e^- \rightarrow H_2(g, 1 atm)$$

$$H_2(g, 1 \text{ atm}) \to 2 H^+(x M) + 2 e^{-x}$$

$$2 \text{ H}^+(1 \text{ M}) \rightarrow 2 \text{ H}^+(x \text{ M})$$

# pHmetro.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{x^2}{1^2}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{x^2}{1}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \text{ V} \log x$$

$$E_{cell} = (0.0592 \text{ V}) \text{ pH}$$

$$2 \text{ H}^+(1 \text{ M}) \rightarrow 2 \text{ H}^+(x \text{ M})$$



## Espontaneidad en una pila.

• Para saber si a 298 K la pila:  $Sn(s)|Sn^{+2}(ac,0,5\,M)||Pb^{+2}(ac,0,001\,M)|Pb(s)$  produce electricidad de esa forma hay que, primero, determinar el potencial de referencia:

$$E_{pila}^0 = E_{cat}^0 - E_{an}^0 = E_{Pb^{+2}Pb}^0 - E_{Sn^{+2}Sn}^0 = -0.125 - (-0.137) = 0.012 \, v$$

y después para la reacción:  $Sn(s) + Pb^{+2} \rightleftharpoons Sn^{+2} + Pb(s)$  aplicar la ecuación de Nerst

$$E(298K) = E_0 - \frac{0,0592 \, V}{n} \log_{10} Q = 0,012 - \frac{0,0592 \, V}{2} \log_{10} 500 = -0,068 \, v$$

- Con lo que la reacción espontánea ocurre en el sentido opuesto al escrito:  $Pb(s) + Sn^{+2} \rightleftharpoons Pb^{+2} + Sn(s)$
- Recordad que la ecuación de Nerst proviene de:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \log_e Q = -n F E_{\mathrm{pila}} = -n F E_{\mathrm{pila}}^0 + R T \log_e Q$$

## Pilas y producto de solubilidad.

 Para saber la solubilidad de la sal Agl y su constatente se solubilidad construimos el proceso redox:



$$Ag^{+}(0.100 \text{ M}) + e^{-} \rightarrow Ag(s)$$

$$Ag(s) \rightarrow Ag^{+}(\text{sat'd}) + e^{-}$$

$$Ag^{+}(0.100 \text{ M}) \rightarrow Ag^{+}(\text{sat'd M})$$

En condiciones normales 298 K tenemos un potencial de 0.417 V:

$$E_{\text{pila}}(T = 298K) = E_{\text{pila}}^{0} - \frac{0,0592 \, V}{n} \log_{10} Q \frac{[Ag_{sal}^{+}]}{0,1} = 0,417 \, V$$

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(ac) + I^{-}(ac)$$

$$s = 9,1 \, 10^{-9} \, M \Rightarrow K_{ps} = s^{2} = 8,3 \, 10^{-17}$$

#### Electrólisis

• Se suministra energía potencial para lograr el proceso redox inverso.



- Para saber la carga que se ha trasferido se usa:  $I = \frac{Q}{t}$
- Según las leyes de Faraday, con 96500 C se desprende 1 equivalente electroquímico.

#### Electrólisis

• Ejemplo: Al efectuar la electrólisis de una disolución de HCl se desprende cloro en el ánodo. ¿Qué volumen de cloro, medido en condiciones normales, se desprenderá al pasar una carga de 50.000 C.? ¿Qué energía se ha gastado ?.

$$2\,\textit{CI}^{-}\left(\mathrm{ac}\right) + 2\,\textit{H}^{+}\left(\mathrm{ac}\right) \longrightarrow \textit{H}_{2}\left(\mathrm{g}\right) + \textit{CI}_{2}\left(\mathrm{g}\right) \qquad \textit{E}_{0} = -1{,}36\,\mathrm{v}$$

Con 50000 cul pasan  $3{,}125 \cdot 10^{23}$  electrones, es decir se liberan 0.2594 moles de Cl<sub>2</sub>, ya que se necesitan 2 x 6.023  $10^{23}$  para producir 1 mol de cloro.

- 0.2594 moles de  $\it Cl_2$  en condiciones normales (1 mol en C.N. ocupa 22,4 L) ocuparán un volumen de 5.80 litros de  $\it Cl_2$ .
- La energía gastada es  $E = V \cdot q = 1{,}36 \cdot 50000 = 68 \,\mathrm{kJ}$  ya que en condiciones normales  $V = E_0$ .