

# Tema 9

## EQUILIBRIO REDOX

- Introducción
- Estado de oxidación
- Semirreacciones de oxidación y reducción
- Ajuste de reacciones redox
- Valoraciones redox
- Electroquímica: introducción
- Electroodos
  - Célula electroquímica
  - Potencial de la célula ( $E_{cel}$ )
  - Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH)
  - Potencial estándar de electrodo ( $E^0$ )
  - Potencial estándar de una célula ( $E^0_{cel}$ )
  - Espontaneidad de las reacciones redox
- Ecuación de Nernst
- Células de concentración
- Células electrolíticas: electrólisis

## Reacciones redox

- **Reacciones redox:** procesos químicos en los que hay un intercambio de electrones.
  - Procesos homogéneos.
  - Procesos heterogéneos (electrodos).
    - Cambios químicos causados por una corriente eléctrica y producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas.
      - **Células electrolíticas:**  
Corriente eléctrica → reacción química (*no espontánea*).
      - **Células galvánicas o células voltaicas o pilas:**  
Reacción química (*espontánea*) → corriente eléctrica.

# Estado de oxidación

- **Estado de oxidación o número de oxidación (e.o.)** de un átomo en un ion o molécula es un número que se le asigna y que indica de modo aproximado la estructura electrónica de ese átomo en esa molécula.
- **Regla general de asignación de estados de oxidación:**
  - 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 en esa situación imaginaria.
    - **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.

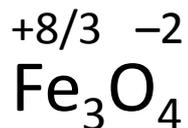
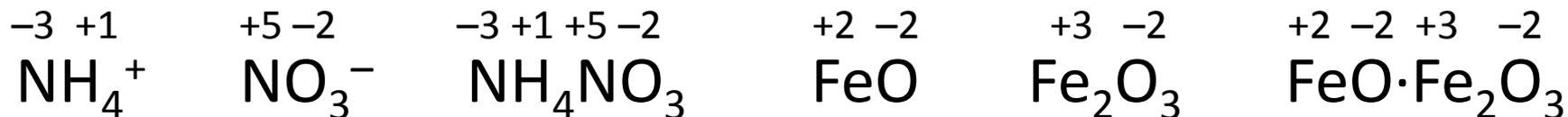
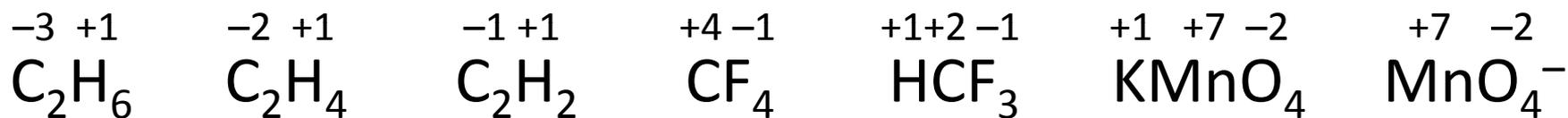
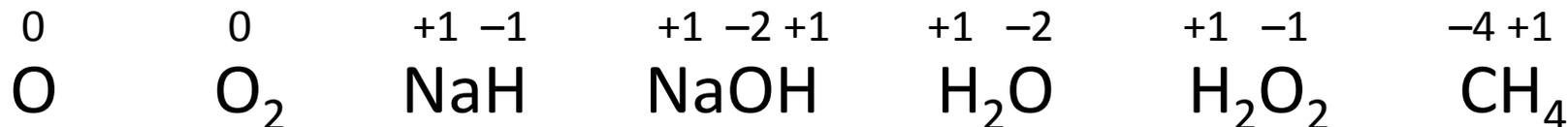
# Estado de oxidación

## Reglas básicas de asignación de estados de oxidación

- Los e.o. de los átomos en sus compuestos se determinan aplicando las siguientes reglas, **en orden**, *hasta donde sea necesario*:
  - ❶ El e.o. de un átomo individual sin combinar químicamente con otros elementos es 0.
  - ❷ La suma de los e.o. de todos los átomos de una molécula neutra es 0; la de todos los átomos de un ion es la carga del ion.
  - ❸ En sus compuestos, los metales alcalinos tienen e.o. +1 y los alcalinotérreos +2.
  - ❹ En sus compuestos, el e.o. del F es  $-1$ .
  - ❺ En sus compuestos, el e.o. del H es +1.
  - ❻ En sus compuestos, el e.o. del O es  $-2$ .
  - ❼ 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

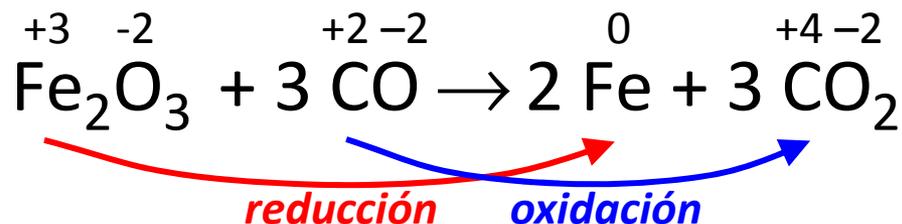
## Ejemplos



# Semirreacciones de oxidación y reducción

- **OXIDACIÓN:** pérdida de electrones → aumento del e.o.
- **REDUCCIÓN:** ganancia de electrones → reducción del e.o.
  
- ***Reacción redox o de oxidación-reducción:*** reacción de transferencia de electrones, en la que uno o varios elementos se oxidan y uno o varios se reducen.
  
- **Oxidante:** especie que gana electrones y, por tanto, se reduce.
- **Reductor:** especie que pierde electrones y, por tanto, se oxida.

# Semirreacciones de oxidación y reducción

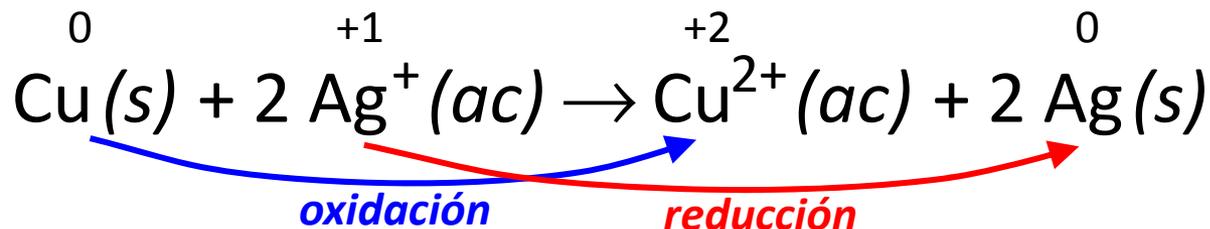


**Fe** gana electrones y se reduce de +3 a 0 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reduce a Fe)

**$\text{Fe}_2\text{O}_3$**  es el oxidante

**C** pierde electrones y se oxida de +2 a +4 (CO se oxida a  $\text{CO}_2$ )

**CO** es el reductor



**Ag** gana electrones y se reduce de +1 a 0 ( $\text{Ag}^+$  se reduce a Ag)

**$\text{Ag}^+$**  es el oxidante

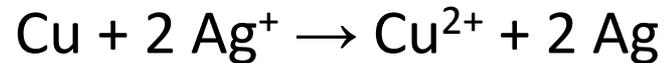
**Cu** pierde electrones y se oxida de 0 a +2 (Cu se oxida a  $\text{Cu}^{2+}$ )

**Cu** es el reductor

# Semirreacciones de oxidación y reducción

- ***Semirreacciones de reducción y oxidación:*** cada una de las dos partes en que se separa una reacción redox y en las que se aíslan la reducción (ganancia de  $e^-$ ) y la oxidación (pérdida de  $e^-$ ).

- **Reacción redox global:**



- ***Semirreacción de reducción:***



- ***Semirreacción de oxidación:***



# Ajuste de reacciones redox

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

- 1) Descomponer los compuestos en sus iones (los que se formarían en disolución acuosa).
- 2) Identificar los elementos que cambian su e.o. y escribir las semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.
- 3) Ajustar las semirreacciones como si estuviéramos en medio ácido siguiendo estos pasos:
  - a) Ajustar los átomos que no sean H ni O.
  - b) Ajustar los O, utilizando  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - c) Ajustar los H, utilizando  $\text{H}^+$ .
  - d) Ajustar la carga utilizando  $\text{e}^-$ .
- 4) Igualar el número de  $\text{e}^-$  de ambas semirreacciones multiplicando una o ambas por números enteros.
- 5) Sumar las semirreacciones y simplificar las especies comunes en ambos lados de la reacción global.

# Ajuste de reacciones redox

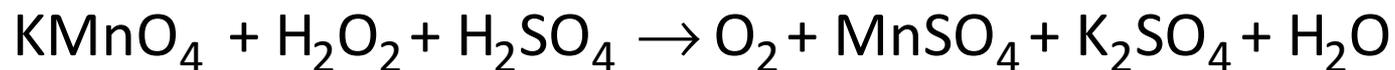
- 6) Completar la reacción con los compuestos o iones que no participan en las oxidaciones y reducciones.
- 7) Obtener los compuestos que se habían disociado en iones en el paso 1 a partir de esos mismos iones.
- 8) Comprobar el ajuste del nº de átomos y del nº de cargas.

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

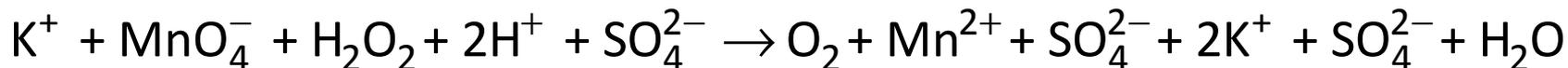
- 9) Sumar a ambos lados de la ecuación obtenida tantos  $\text{OH}^-$  como iones  $\text{H}^+$  aparezcan en ella.
- 10) Combinar los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  en el lado de la ecuación en que aparezcan juntos. Simplificar las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  si aparecen en ambos lados de la reacción.
- 11) Comprobar el ajuste del nº de átomos y del nº de cargas.

# Ajuste de reacciones redox

## ■ Ejemplo de ajuste en medio ácido:



- 1) Descomponer los compuestos en sus iones (los que se formarían en disolución acuosa):



- 2) Identificar los elementos que cambian su e.o. y escribir las semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción:



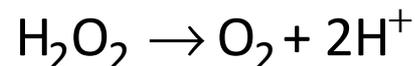
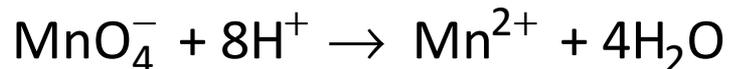
- 3) Ajustar las semirreacciones como si estuviéramos en **medio ácido** siguiendo estos pasos:

- Ajustar los átomos que no sean H ni O.
- Ajustar los O, utilizando  $\text{H}_2\text{O}$ :

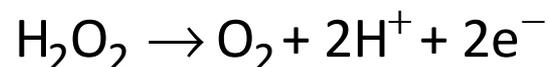
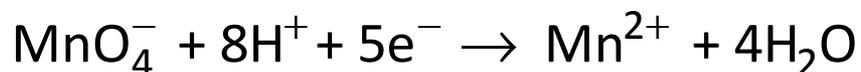


# Ajuste de reacciones redox

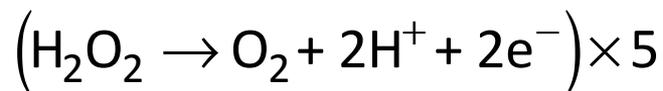
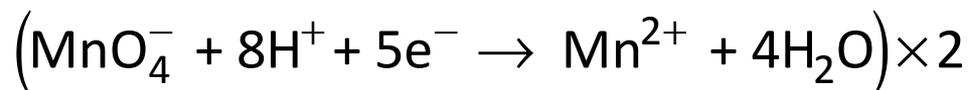
c) Ajustar los H, utilizando  $H^+$ :



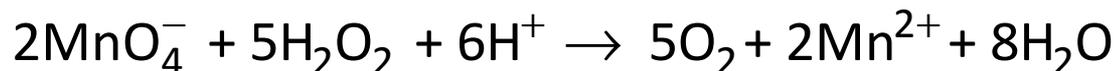
d) Ajustar la carga utilizando  $e^-$ :



4) Igualar el número de  $e^-$  de ambas semirreacciones multiplicando una o ambas por números enteros:

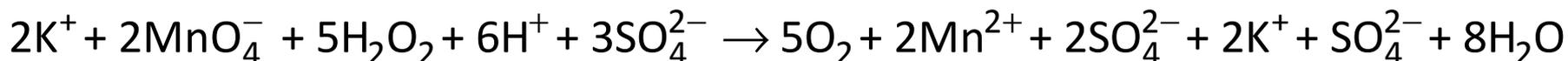
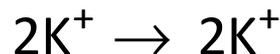
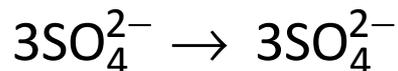
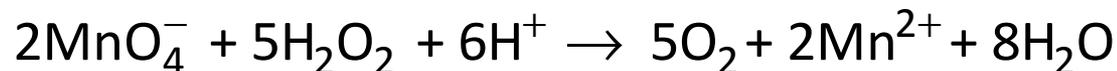


5) Sumar las semirreacciones y simplificar las especies comunes en ambos lados de la reacción global:

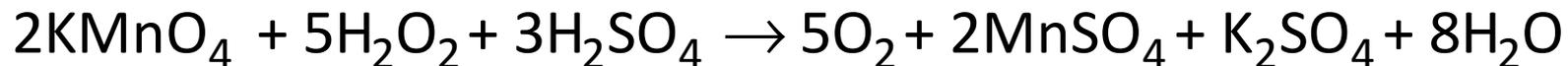


# Ajuste de reacciones redox

- 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:

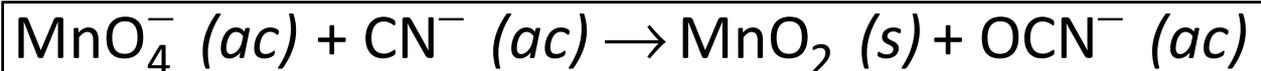


- 8) Comprobar el ajuste del nº de átomos y del nº de cargas.

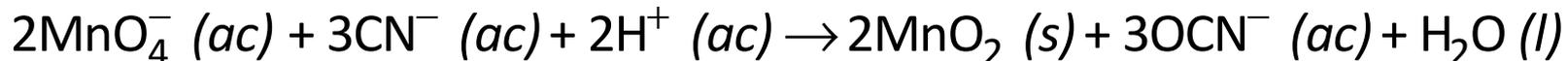
En este caso, la reacción tiene lugar en **medio ácido** por lo que ya estaría ajustada.

# Ajuste de reacciones redox

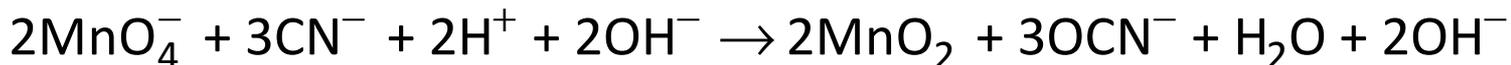
## ■ Ejemplo de ajuste en medio básico:



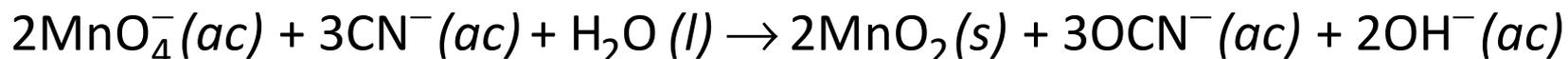
### • Reacción ajustada en medio ácido:



- 9) Sumar a ambos lados de la ecuación obtenida tantos  $\text{OH}^-$  como iones  $\text{H}^+$  aparezcan en ella:



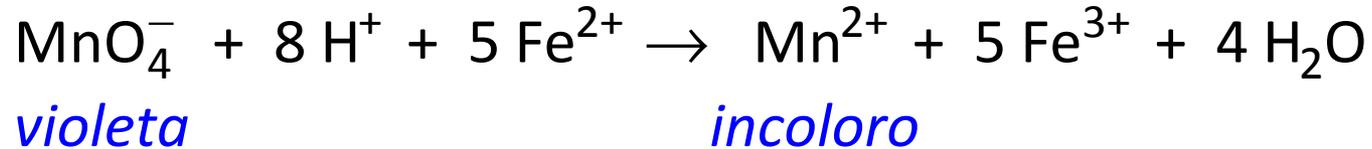
- 10) Combinar los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  en el lado de la ecuación en que aparezcan juntos. Simplificar las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  si aparecen en ambos lados de la reacción:



- 11) Comprobar el ajuste del nº de átomos y del nº de cargas.

# Valoraciones redox

## ■ *Ejemplo:*



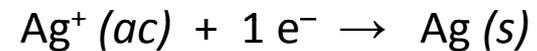
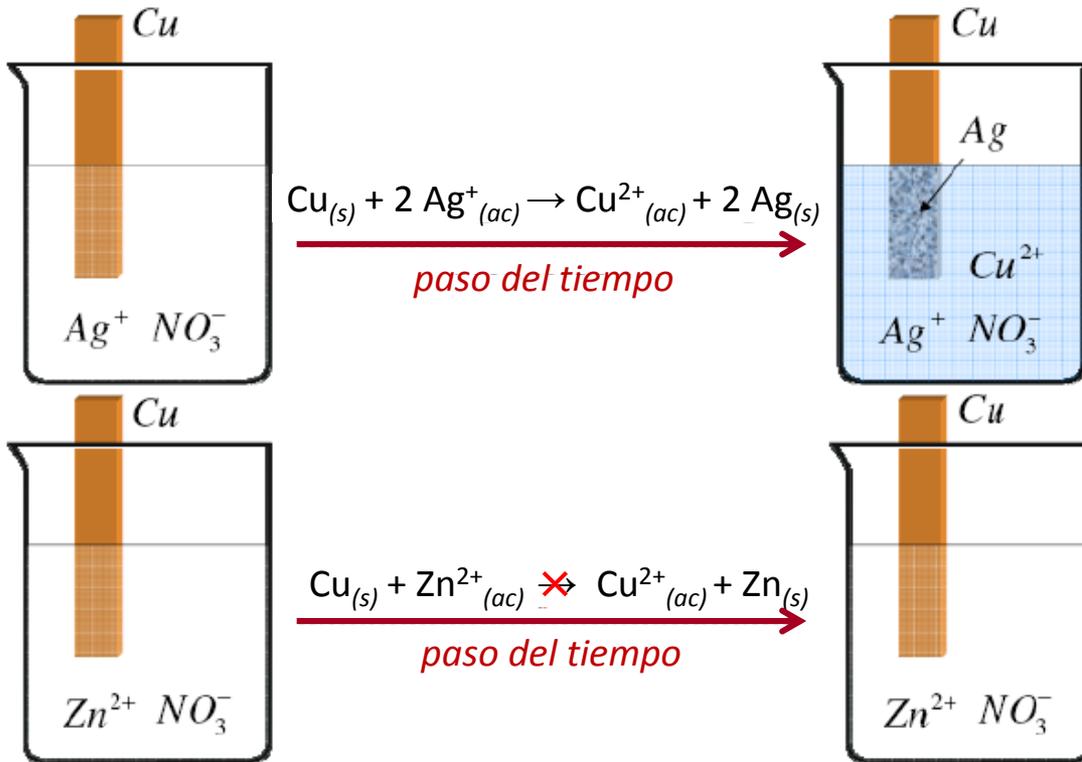
*En el punto de equivalencia:*

$$\text{moles de Fe}^{2+} = 5 \cdot \text{moles de MnO}_4^-$$

$$M_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot M_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}$$

# Electroquímica: introducción

- Dos ejemplos de posibles reacciones redox heterogéneas:

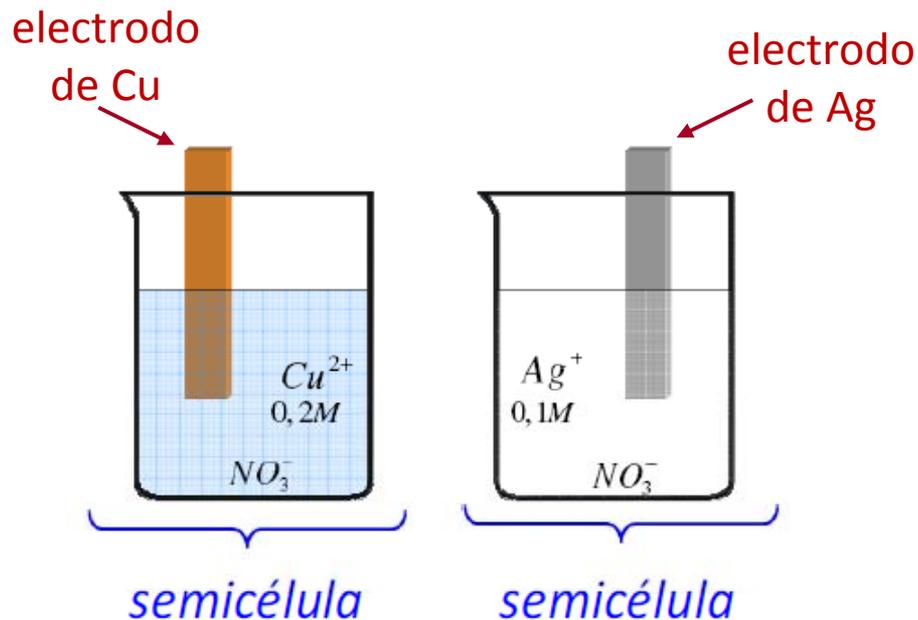
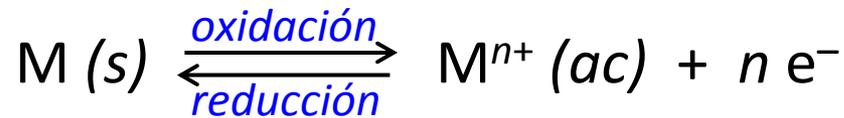


$\Delta G$

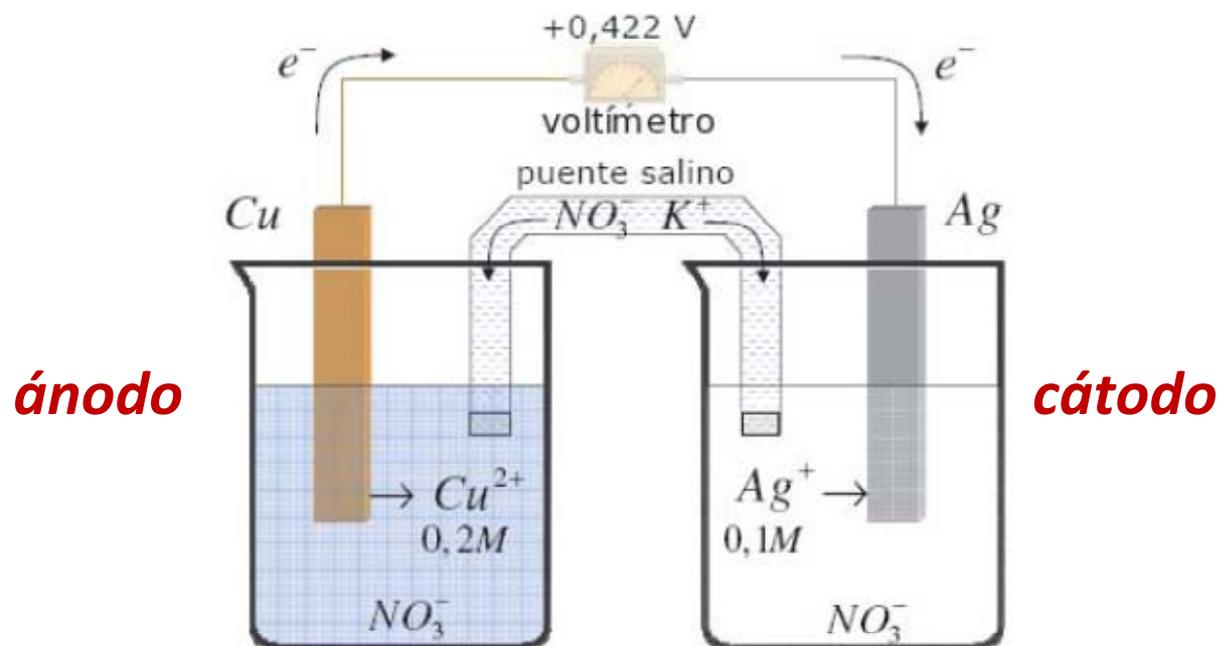
**Potenciales de electrodos**

# Electrodos

- Un **electrodo** es una pieza de metal (M) que sumergido en una disolución que contiene iones del propio metal ( $M^{n+}$ ) forma una **semicélula** (a veces se llama electrodo a toda la semicélula):



# Célula electroquímica



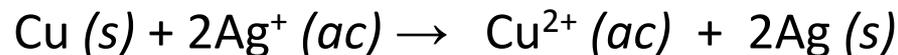
- **Reducción:**



- **Oxidación:**



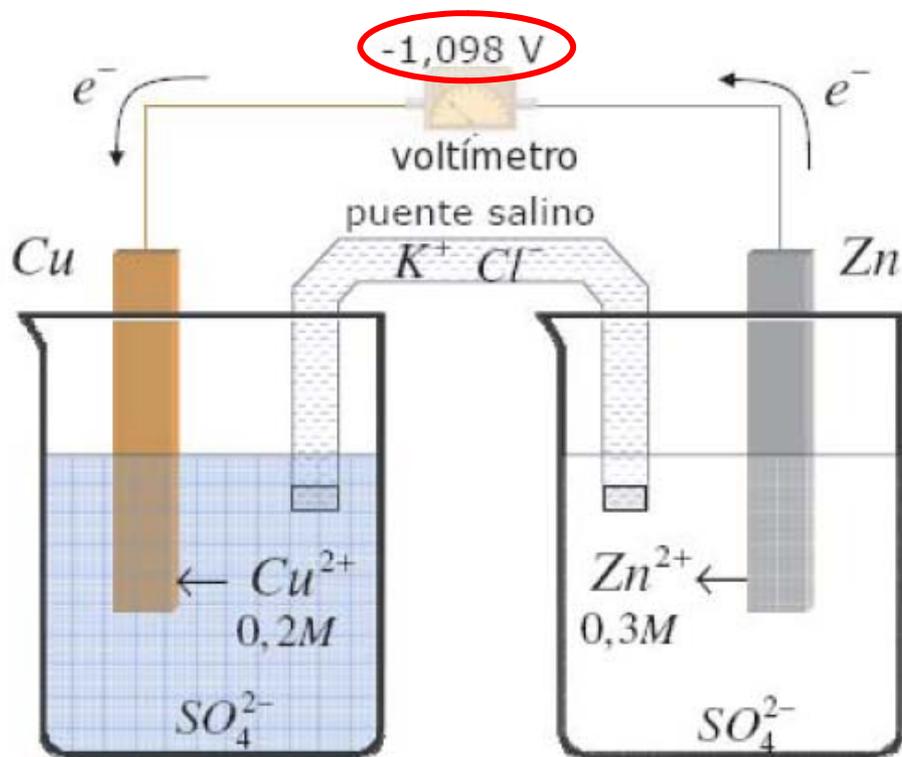
**Reacción global:**



- **ÁNODO:** oxidación (pérdida de electrones).
- **CÁTODO:** reducción (ganancia de electrones).



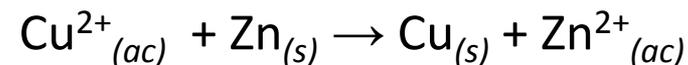
# Célula electroquímica



- **Reacción NO espontánea:**



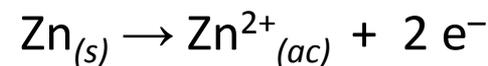
- **Reacción espontánea:**



- **Reducción:**

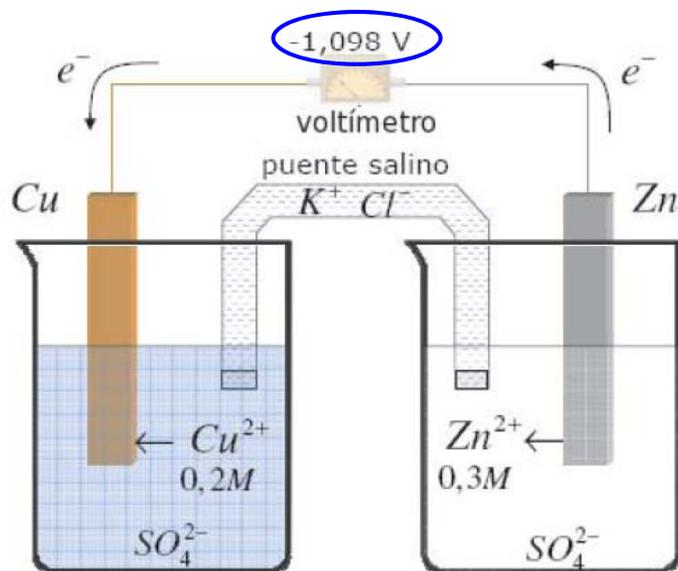


- **Oxidación:**

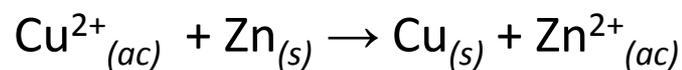
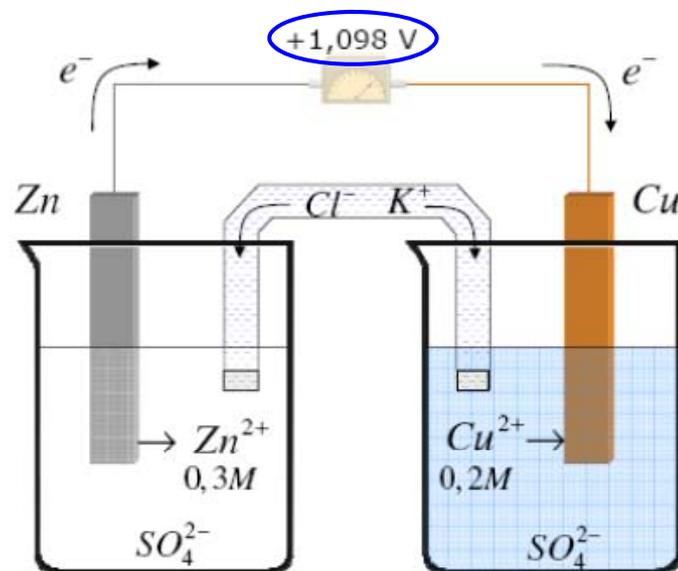


# Célula electroquímica

**No-espontánea**



**Espontánea**



# Potencial de la célula ( $E_{cel}$ )

- El voltaje medido en una célula electroquímica,  $E_{cel}$ , es la diferencia de potencial entre sus electrodos o **fuerza electromotriz (*fem*)**.
- *Una diferencia 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 bien que hay que suministrar una energía de 1 J para que pase 1 C de carga (según el convenio de signos):*

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V} \cdot 1 \text{ C}$$

- Podríamos calcular la *fem* de células electroquímicas hipotéticas si conociésemos los potenciales de sus respectivos electrodos, por diferencia:

$$E_{cel} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

- *Problema:* no existe una escala absoluta de potenciales de electrodo.

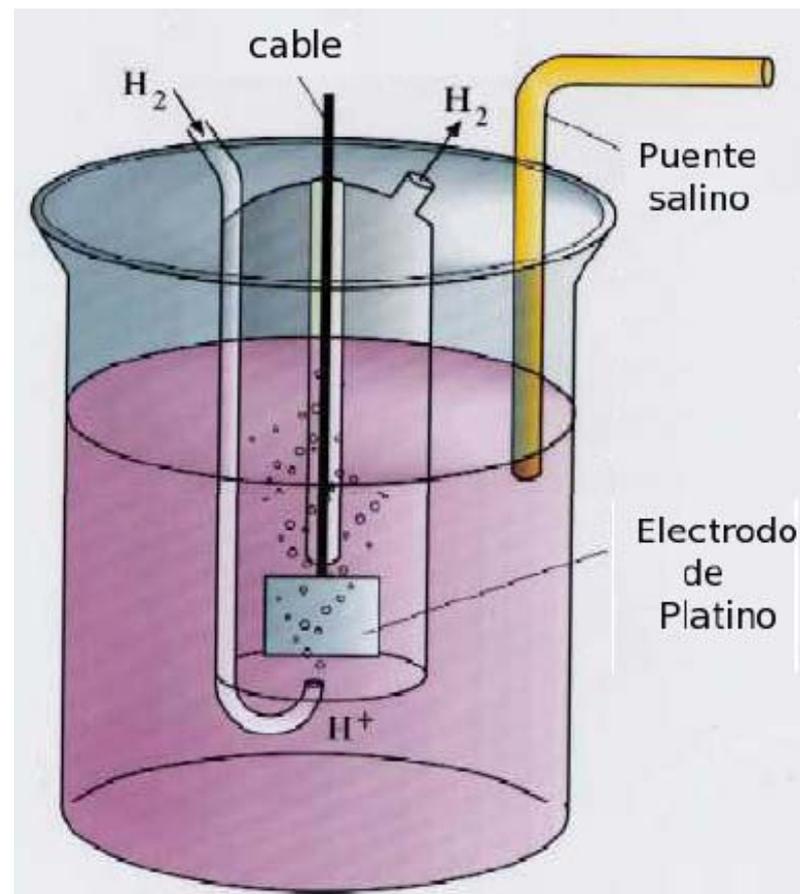
# Potencial de la célula ( $E_{cel}$ )

- *Solución*: se define una **escala arbitraria de potenciales de electrodo**, por convenio internacional:
  - ① Se asigna potencial cero a un electrodo concreto, el *electrodo estándar de hidrógeno (EEH)*.
  - ② Se elige el signo de la  $E_{cel}$  de modo que cuanto mayor es el valor del potencial, mayor tendencia a reducirse (mayor poder oxidante).

# Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH)

- **Electrodo de referencia:**  
Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)
- **Reacción:**  
$$2 \text{H}^+ (\text{ac}, 1 \text{ M}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}, 1 \text{ bar})$$
- **Esquema:**  
$$\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+ (1 \text{ M})$$
- **Potencial de electrodo:**  
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$$

(suponemos que actividad  $\text{H}^+ \approx 1$ )



# Potencial estándar de electrodo ( $E^0$ )

- Tendencia de un electrodo a generar un proceso de **reducción**:



- Las especies en disolución tienen actividad unidad ( $\approx 1$  M) y los gases están a presión de 1 bar.

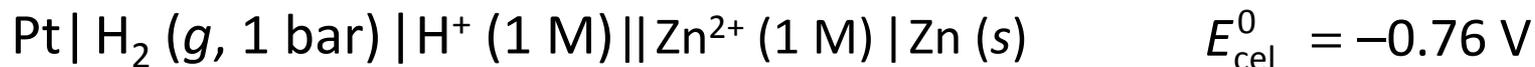
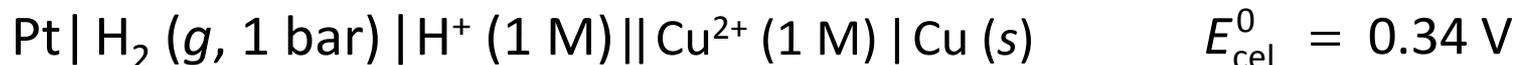
- Cuando no se indica el metal del electrodo, se considera un electrodo inerte como el Pt.

## ■ Medida de $E^0$ :

- Se construye una célula estándar (1 M, 1 bar).
- Se mide su potencial frente a un EEH que suponemos actúa como ánodo.

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{EEH}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0$$

## ■ Ejemplos:



# Potencial estándar de electrodo ( $E^0$ )

## Potencial estándar de electrodo a 298 K

Reacción	$E^0 / V$	Reacción	$E^0 / V$
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$	+1,78	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,14
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,48
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	-0,76
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,83
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,33	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1,18
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$	-1,66
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,09	$Na^+ + 1e^- \rightarrow Na^0$	-2,71
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96	$Li^+ + 1e^- \rightarrow Li^0$	-3,05
$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0$	+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		
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15		
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00		

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

$$E_{cel}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0$$

potenciales de **REDUCCIÓN**  
para ambos

■ **Ejemplo: Pila Daniell:**  $Zn(s) | Zn^{2+}(1 M) || Cu^{2+}(1 M) | Cu(s)$

izquierda, ánodo, oxidación:  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}$

derecha, cátodo, reducción:  $Cu^{2+}(ac) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

reacción global:  $Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$

$$\begin{aligned} E_{cel}^0 &= E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn) = \\ &= 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

# Espontaneidad de las reacciones redox

- Reacción en una pila voltaica → **trabajo eléctrico** ( $W_{elec}$ ):
  - $W_{elec}$  (J) = *carga* (C) x *potencial* (V) =  $\Delta G$
  - La carga depende del *número de  $e^-$  transferidos en la reacción* ( $z$ ).

*Ejemplo:* Zn (s) | Zn<sup>2+</sup> (1 M) || Cu<sup>2+</sup> (1 M) | Cu (s)

se intercambian 2  $e^-$  ( $z = 2$ ). Si se consume 1 mol de reactivo tendremos:

$$\begin{aligned} \text{carga} &= 2 \times \text{carga } e^- \times N_A = \\ &= 2 \times (-1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \times 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \\ &= -2 \times 96485 \text{ C/mol} \end{aligned}$$

En general:  $\boxed{\text{carga} = -z \cdot F}$   $\left\{ \begin{array}{l} F = 96485 \text{ C/mol} \rightarrow \text{constante de Faraday} \\ z \rightarrow \text{número de } e^- \text{ transferidos} \end{array} \right.$

# Espontaneidad de las reacciones redox

- **Potencial:**  $E_{cel} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$
- **Trabajo eléctrico:**  $W_{elec} \text{ (J)} = \text{carga (C)} \times \text{potencial (V)} = -z \cdot F \cdot E_{cel}$
- **Variación de energía libre asociada:**

general:  $\Delta G = -z \cdot F \cdot E_{cel}$

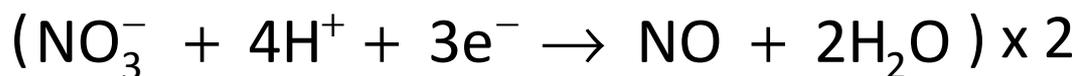
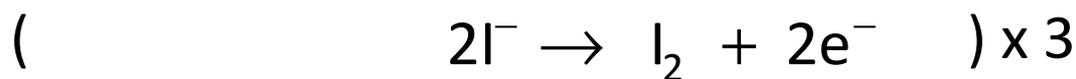
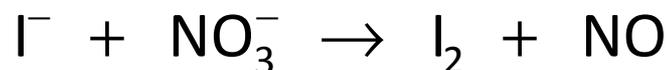
condiciones estándar:  $\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E_{cel}^0$

- Reacción ( $P$  y  $T$  constantes) **espontánea:**  $\Delta G < 0 \rightarrow E_{cel} > 0$
- Si  $E_{cel} < 0 \rightarrow \Delta G > 0$  la reacción es **no-espontánea** (la reacción inversa es espontánea en las mismas condiciones).
- En el **equilibrio:**  $\Delta G = 0 \rightarrow \Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E_{cel}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq}$

$$E_{cel}^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K_{eq}$$

# Espontaneidad de las reacciones redox

- **Ejemplo:** ¿es espontánea la siguiente reacción en medio ácido cuando reactivos y productos se encuentran en condiciones estándar a 298 K? *Datos:*  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$ .



$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = 0.96 - 0.54 = 0.42 \text{ V} \rightarrow \textit{espontánea}$$

# Espontaneidad de las reacciones redox

- **Ejemplo:** la pila de combustible hidrógeno-oxígeno es una célula voltaica con la siguiente reacción neta:



Calcula  $E^0$  y  $\Delta G^0$  para esta reacción. Datos:  $E^0 (\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ .



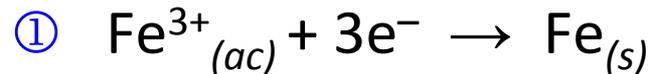
$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = 1.23 - 0 = 1.23 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E_{\text{cel}}^0 = -4 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 1.23 \text{ V} = -474320 \text{ J/mol} = -474.3 \text{ kJ/mol}$$

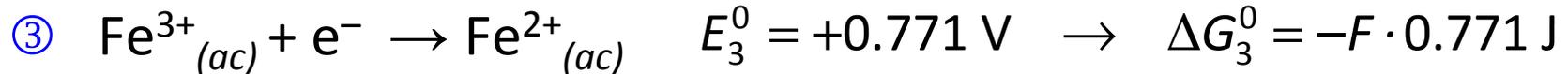
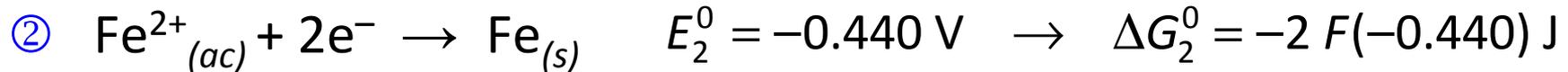
# Espontaneidad de las reacciones redox

## Combinación de semirreacciones

- La ecuación  $\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E_{\text{cel}}^0$  nos permite obtener potenciales estándar y energías libres de reacciones obtenidas como combinación de otras conocidas. Por ejemplo, la reacción:



puede obtenerse a partir de otras:

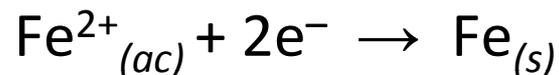
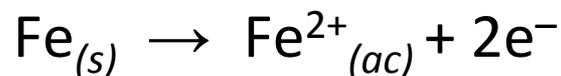


$$E_1^0 = \frac{\Delta G_1^0}{-z \cdot F} = \frac{F \cdot 0.109}{-3 \cdot F} = -0.0363 \text{ V}$$

# Espontaneidad de las reacciones redox

## Combinación de semirreacciones

- *¡Cuidado con las semirreacciones de oxidación!*: el potencial estándar de las semirreacciones:



es  $E^0 = -0.440 \text{ V}$  en ambos casos, ya que los potenciales estándar siempre se refieren a la reducción.

Sin embargo, la variación de energía libre es:

$$\Delta G^0_{\text{oxidación}} = -\Delta G^0_{\text{reducción}}$$

# Ecuación de Nernst

## Potencial de la célula en condiciones no estándar ( $E_{\text{cel}}$ )

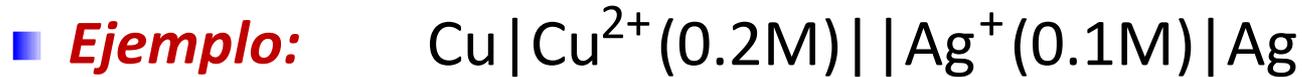
- $E_{\text{cel}}^0 \rightarrow$  *condiciones estándar*: 1 bar y 1 M.
- $E_{\text{cel}} \rightarrow$  *condiciones no-estándar*.

$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln Q \\ \Delta G &= -z \cdot F \cdot E_{\text{cel}} \\ \Delta G^0 &= -z \cdot F \cdot E_{\text{cel}}^0 \end{aligned} \right\} -z \cdot F \cdot E_{\text{cel}} = -z \cdot F \cdot E_{\text{cel}}^0 + RT \ln Q$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln Q$$

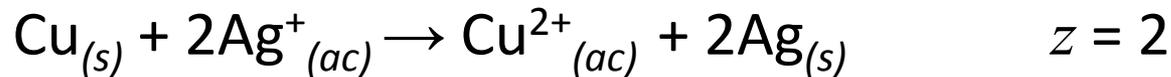
***Ecuación de Nernst***

# Ecuación de Nernst



$$E_{\text{cel},298} = +0.422 \text{ V} \quad E_{\text{cel},298}^0 = +0.460 \text{ V}$$

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.799 - 0.339 = 0.460 \text{ V} \neq 0.422 \text{ V}$$



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 0.460 - \frac{8.3145 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{0.2}{0.1^2} = 0.422 \text{ V}$$

# Ecuación de Nernst



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0.799 - \frac{8.3145 \cdot 298}{1 \cdot 96485} \ln \frac{1}{0.1} = 0.740 \text{ V}$$

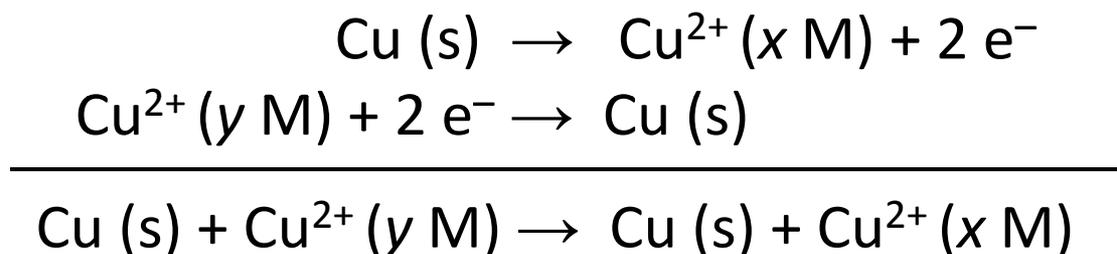


$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.339 - \frac{8.3145 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{1}{0.2} = 0.318 \text{ V}$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0.740 - 0.318 = 0.422 \text{ V}$$

# Células de concentración

- Célula formada por dos semicélulas con los **mismos electrodos** pero de **distinta concentración**.



- **Proceso espontáneo:** dilución de la disolución más concentrada y concentración de la más diluida.

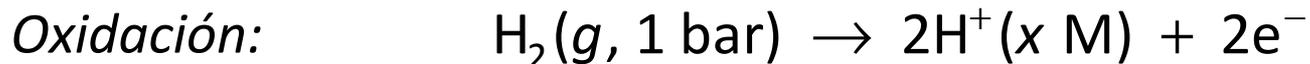
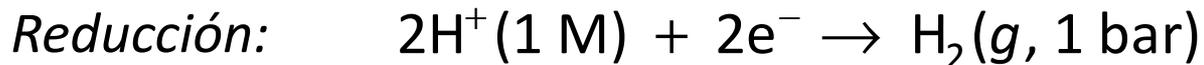
- **Mismos electrodos**  $\rightarrow E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0 \text{ V}$

- $E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dil}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{conc}}} = 0 - \frac{8.3145 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{x}{y}$

# Células de concentración

## pH-metro

- Célula de concentración formada por un electrodo de EEH y un electrodo de hidrógeno inmerso en una disolución de  $[H^+] = x = < 1 \text{ M}$ .



# Células de concentración

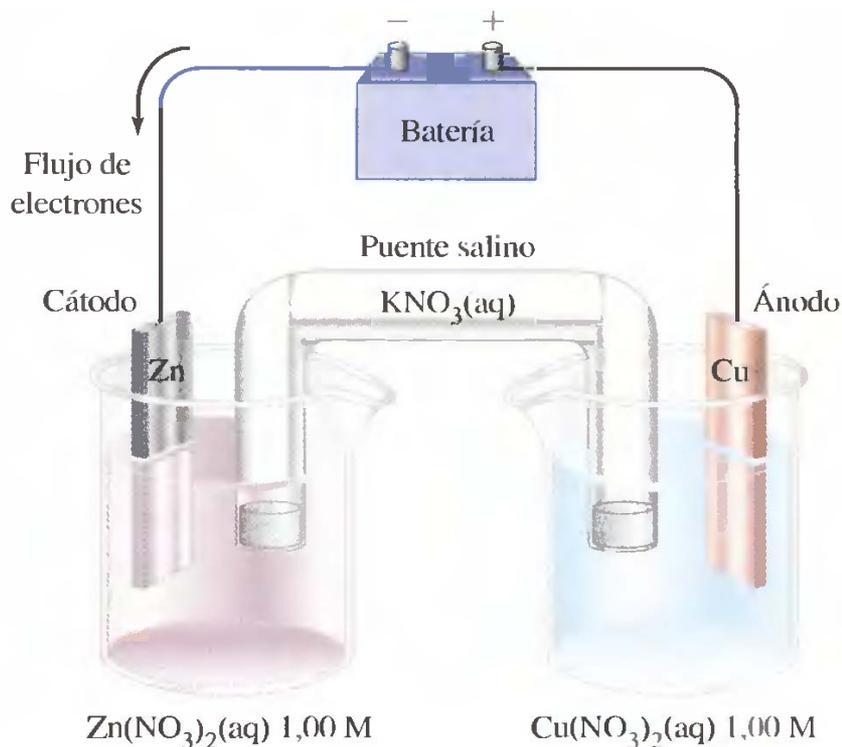
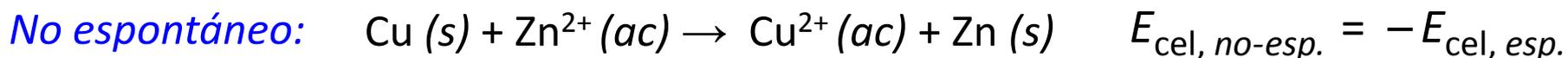
$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{x^2}{1^2} = 0 - \frac{8.3145 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \cdot 2 \cdot \ln x = -\frac{8.3145 \cdot 298}{96485} \cdot \frac{\log x}{\log e} =$$
$$= -0.059 \log x = 0.059 \text{ pH}$$



***El pH-metro transforma la diferencia de potencial entre el electrodo de vidrio y un electrodo de referencia en una lectura de pH***

# Células electrolíticas: electrólisis

- **Electrólisis:** aplicación de energía eléctrica para producir una reacción no espontánea.



*Por aplicación de un potencial superior al de la célula voltaica, se invierte el sentido del flujo de electrones y, por tanto, la célula voltaica (proceso espontáneo) se convierte en una célula electrolítica (proceso no espontáneo)*

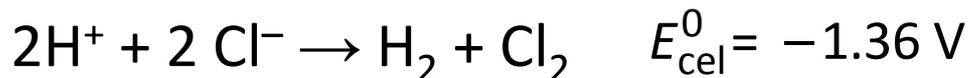
# Células electrolíticas: electrólisis

## ■ Carga transferida:

$$Q = I \cdot t$$

*carga (C)*      *intensidad de corriente (A = C/s)*      *tiempo (s)*

- **Ejemplo:** al efectuar la electrólisis de una disolución de HCl se desprende cloro en el ánodo. ¿Qué volumen de cloro, medido a 298 K y 1 atm, se desprenderá al hacer circular una corriente de 15 A durante 1 hora?



$$\left. \begin{array}{l} Q = 15 \cdot 3600 = 54000 \text{ C} \\ 1 \text{ mol e}^- \rightarrow 96485 \text{ C} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 54000 \text{ C} \rightarrow 0.5597 \text{ mol e}^- \\ \rightarrow 0.2799 \text{ mol Cl}_2 \rightarrow 6.84 \text{ L de Cl}_2 \end{array}$$