

Capítulo 14**ELECTROQUÍMICA****A) Definiciones y fórmulas necesarias para resolver los problemas**

Oxidación: pérdida de electrones y por lo tanto aumento del número de oxidación.

Reducción: ganancia de electrones; se reduce el número de oxidación.

Ecuaciones redox: involucran ambos procesos (oxidación y reducción) porque son simultáneos.

Para balancear las ecuaciones redox se utiliza el **método del ión-electrón**.

Agente oxidante: es la especie que se reduce.

Agente reductor: es la especie que se oxida.

Entendemos por **electrodo** un recipiente donde exista contacto íntimo entre dos especies de un mismo elemento con diferentes números de oxidación.

Ejemplos:

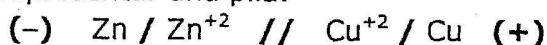
- Zn y Zn^{+2}
- H_2 y H^+
- Fe^{+2} y Fe^{+3}

Una **pila** consta de dos electrodos; en uno de ellos se produce oxidación, lleva el nombre de ánodo y es el polo negativo de la pila.

El otro electrodo se llama cátodo, en él se produce una reducción y es el polo positivo de la pila.

Los electrones circulan del ánodo al cátodo.

Forma convencional de representar una pila:



Potenciales normales de reducción (E^0): son los valores de las fuerzas electromotrices de las pilas formadas con el electrodo normal de hidrógeno (al que por convención se le asigna 0,0000 volt) y cualquier otro electrodo respetando los siguientes requisitos:

- Temperatura: 25°C (298 K)
- Concentración de iones: 1 M
- Presión de gases: 1 atm

Cuando las condiciones no son las standard se utiliza la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Estado reducido}]^a}{[\text{Estado oxidado}]^b}$$

El ΔE de la pila se obtiene:

$$\Delta E_{\text{PILA}} = E_{(\text{SE REDUCE})} - E_{(\text{SE OXIDA})} = E_{\text{CÁTODO}} - E_{\text{ÁNODO}}$$

A su vez (aplicando Nernst para cada electrodo y haciendo la resta):

$$\Delta E_{\text{PILA}} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_c$$

Trabajando a 25°C y pasando a logaritmos decimales resulta:

$$\Delta E_{\text{PILA}} = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q_c$$

Cuando $\Delta E = 0$

$$\Delta E^0 = \frac{0,059}{n} \log K_c$$

(ahora en lugar de Q_c se utiliza K_c porque está en equilibrio)

La **espontaneidad de un proceso redox** depende del signo de ΔE : son espontáneas las reacciones con $\Delta E > 0$ (Esto está relacionado con la variación de la energía libre)

Electrólisis

Los procesos redox no espontáneos pueden producirse si se les suministra energía eléctrica. Se realizan en celdas o cubas electrolíticas. Dichas celdas poseen un electrolito (fundido o en solución acuosa) y dos electrodos metálicos conectados a la fuente de electricidad.

El **cátodo** es el electrodo donde se produce la reducción pero en la electrólisis es **negativo**, mientras que el **ánodo**, donde se produce la oxidación, está conectado al polo **positivo**.

Leyes de Faraday: pueden resumirse en la siguiente ecuación:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot n} \quad \text{donde} \quad \left\{ \begin{array}{l} m = \text{masa depositada, desprendida o disuelta.} \\ i = \text{intensidad de la corriente eléctrica} \\ t = \text{tiempo que dura la electrólisis} \\ M = \text{masa molar} \\ F = \text{constante de Faraday} \\ n = n^{\circ} \text{ de electrones en la hemirreacción} \end{array} \right.$$

Constante de Faraday: 96.500 coulombios = es la cantidad de electricidad que lleva 1 mol de electrones.

Equivalente químico: masa depositada, desprendida o disuelta cuando circula 1 F, es decir cuando circulan 96.500 coulombios.

Equivalente electroquímico: masa depositada, desprendida o disuelta cuando circula 1 coulombio.

Corrosión: oxidación de un metal a partir de la exposición a ciertos medios fluidos.

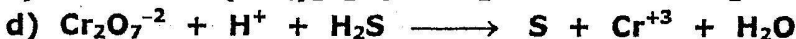
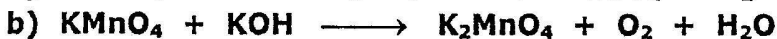
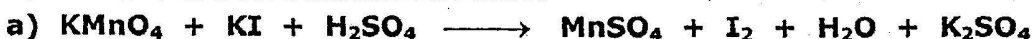
La corrosión puede ser **química** (también llamada **seca**) o **electroquímica** (también llamada **galvánica**)

Para **proteger a un metal de la corrosión** se lo puede cubrir con películas protectoras, modificar las condiciones (por ejemplo: pH, humedad, etc.) y también puede conectarse a un ánodo de sacrificio (que es un metal con menor potencial de reducción que el que se quiere proteger)

Resolución de problemas

Problema tipo N° 1 (Método ión-electrón)

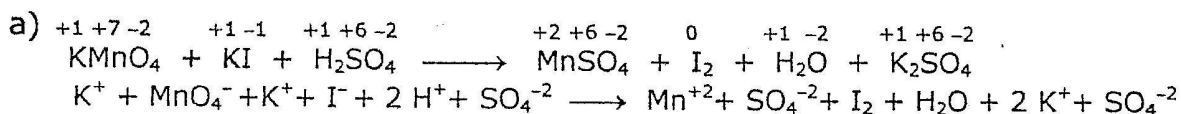
Igualé por el método ión-electrón:



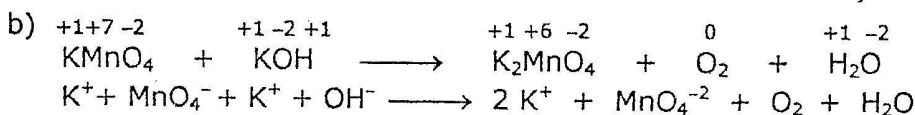
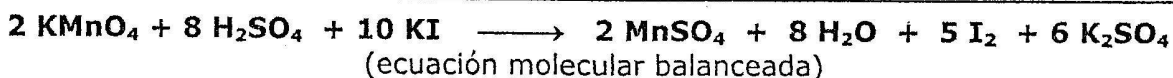
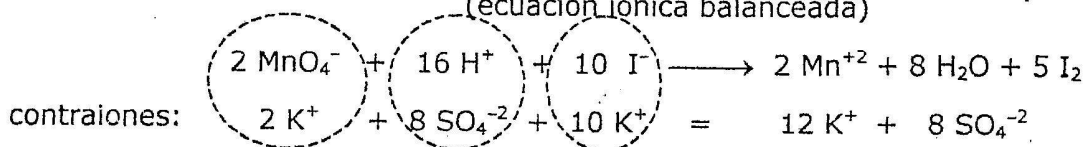
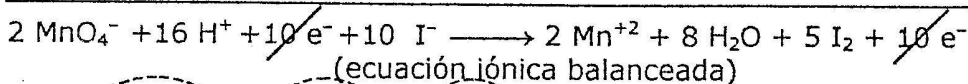
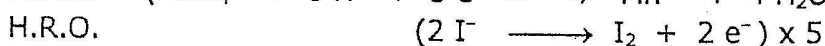
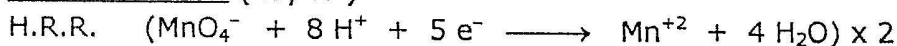
Resolución

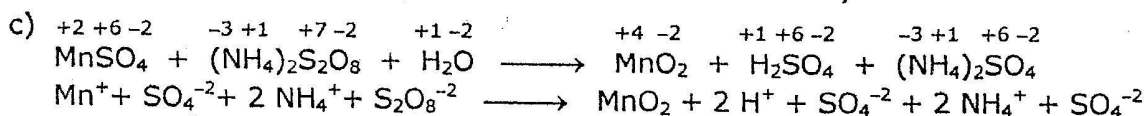
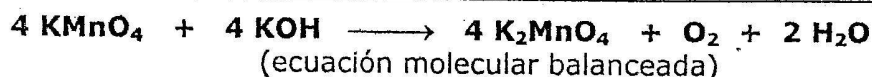
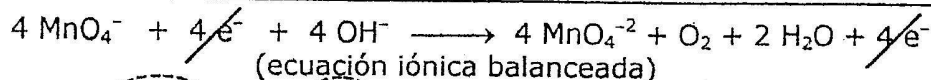
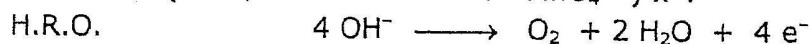
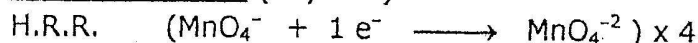
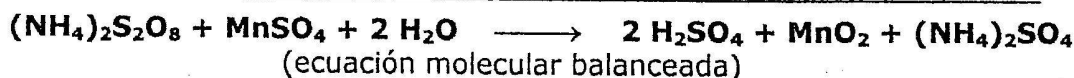
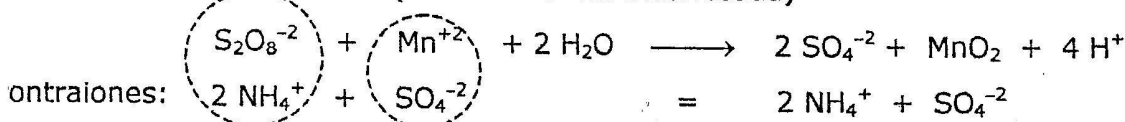
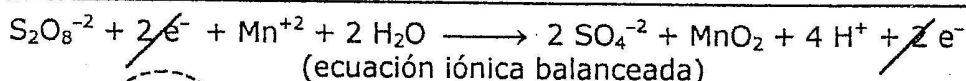
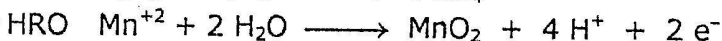
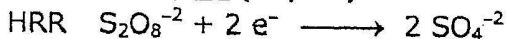
Los pasos a seguir en el método ión-electrón son los siguientes:

- 1º) Verificar, con los números de oxidación de los elementos en cada especie, que se trata de una ecuación redox.
- 2º) Como se supone que sucede en solución acuosa, se disocian ácidos, bases y sales (a menos que estén precipitados o que se encuentren al estado gaseoso)
- 3º) Identificar qué especie se reduce y qué especie se oxida.
- 4º) Observar si se produce en medio ácido ó básico.
- 5º) Plantear las hemirreacciones de oxidación y de reducción.
- 6º) Equilibrar en cada hemirreacción las masas (es decir que haya igual número de átomos de cada elemento a ambos lados de la flecha)
 En medio ácido: se equilibra con H^+ y H_2O (la cantidad de H^+ es generalmente el doble de la del H_2O)
 En medio básico: se equilibra con OH^- y H_2O (la cantidad de OH^- es generalmente el doble de la de H_2O)
- 7º) Equilibrar en cada hemirreacción las cargas (deben quedar cargas con igual número y signo de ambos lados de la ecuación)
 Se equilibra SUMANDO electrones del lado correspondiente.
- 8º) Cuando no coinciden el número de electrones cedidos por la especie que se oxida con el de los tomados por la especie que se reduce, se busca el mínimo común múltiplo y se multiplican los términos de las hemirreacciones para llegar a ese valor.
- 9º) Se suman miembro a miembro las hemirreacciones y se obtiene la ecuación iónica balanceada.
- 10º) Se suman los contraiones (igual en ambos lados) y se "arman" las sustancias para obtener la ecuación molecular balanceada.

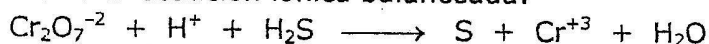
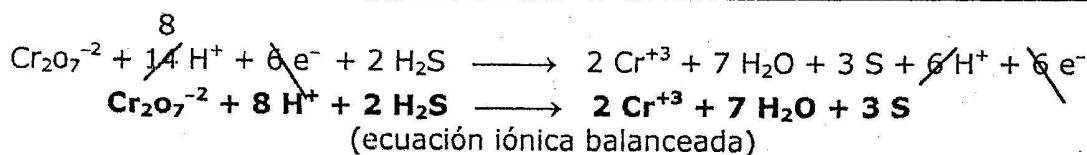
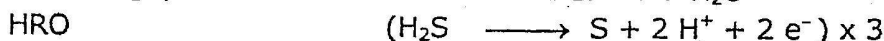
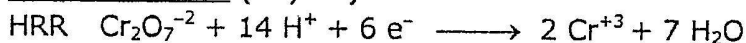


MEDIO : ÁCIDO (hay H^+)

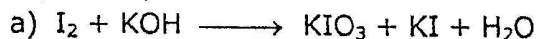


MEDIO : BÁSICO (hay OH⁻)MEDIO : ÁCIDO (hay H⁺)

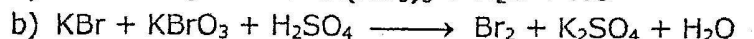
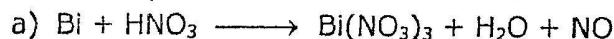
d) Esta ecuación ya está ionizada y no tiene los contraiones, por lo que sólo llegaremos a la ecuación iónica balanceada:

MEDIO : ÁCIDO (hay H⁺)**Problemas de ejercitación**

1) Equilibre por el método ión-electrón:



2) Balancee por el método ión electrón:



Respuestas

1) a) 6, 12, 2, 10, 6

b) 2, 1, 2, 1, 1

2) a) 1, 4, 1, 2, 1

b) 5, 1, 3, 3, 3, 3

Problema tipo N° 2 (Electrólisis simple)

En 10 horas se obtuvieron, por electrólisis del agua, 160 g de O_2 ; ¿qué intensidad de corriente se utilizó?

Resolución

La ecuación en el ánodo de la cuba es:



Utilizando la ecuación:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot n} \quad \text{y despejando } i:$$

$$i = \frac{m \cdot F \cdot n}{t \cdot M} = \frac{160 \text{ g} \cdot 96.500 \text{ c} \cdot 4 \text{ moles (de e}^-)}{36.000 \text{ seg} \cdot 32 \text{ g/mol}} = 53,6 \text{ c/seg} = \mathbf{53,6 \text{ A}}$$

Problemas de ejercitación

1) ¿Cuánto tiempo tomará producir suficiente aluminio por electrólisis para fabricar 24 latas, sabiendo que cada envase utiliza 5 g de aluminio y que la corriente es de 50 A?

2) Una cuba electrolítica contiene 6 dm³ de una solución de FeCl_2 cuya concentración es 25,4 g FeCl_2 / dm³ sn. Sabiendo que se depositó sólo el 20% del metal presente, calcule:

a) Número de moles de Fe depositados

b) Cantidad de electricidad utilizada

Respuestas

1) 25.733 seg ($\approx$ 7,15 horas)

2) a) 0,24 moles

b) $4,63 \cdot 10^4$ coulombios

Problema tipo N° 3 (Electrólisis y equivalentes)

La electrólisis de una sal de cromo (III) permitió depositar 29 g de metal.

¿Qué masa se hubiera depositado, en iguales condiciones, si se tratase de una sal de cromo (II)?

Resolución

Aplicando la 2ª ley de Faraday:

$$\frac{m_{II}}{m_{III}} = \frac{E_{II}}{E_{III}} \quad \therefore \quad m_{II} = \frac{E_{II} \cdot m_{III}}{E_{III}}$$

m_{II} = masa depositada por la sal cromosa

m_{III} = masa depositada por la sal crómica

E_{II} = equivalente del cromo en la sal cromosa

E_{III} = equivalente del cromo en la sal crómica

$$E_{II} = \frac{M_{Cr}}{2} = \frac{52 \text{ g/mol}}{2} = 26 \text{ g/mol}$$

$$E_{III} = \frac{M_{Cr}}{3} = \frac{52 \text{ g/mol}}{3} = 17,33 \text{ g/mol}$$

$$m_{II} = \frac{26 \cdot 29}{17,33} \text{ g} = 43,5 \text{ g}$$

Problemas de ejercitación

- 1) Se electroliza una solución de una sal de cobre y se depositan en el cátodo 3,175 g del metal.
Sabiendo que circularon $3,01 \cdot 10^{22}$ electrones, calcule el número de oxidación del cobre en dicha sal.
- 2) Al pasar a través de la solución de un metal trivalente durante 30 minutos una corriente de 1,5 A de intensidad, se depositó en el cátodo 1,071 g del metal.
Calcule el Ar del mismo.

Respuestas

- 1) +1
- 2) 114,8

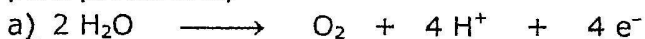
Problema tipo N° 4 (Cantidad de electricidad)

Calcule qué cantidad de electricidad expresada en faraday y en coulombios, será necesaria para producir:

- a) $0,84 \text{ dm}^3$ de O_2 (1 atm y 25°C) por electrólisis del agua.
- b) $1,50 \text{ dm}^3$ de Cl_2 (750 mm Hg y 20°C) por electrólisis del NaCl fundido.
- c) 6 g de Sn a partir de $SnCl_2$ fundido.

Resolución

Como $1 \text{ F} = 96.500 \text{ C}$ es la cantidad de electricidad por mol de electrones, debemos escribir las hemirreacciones en cada caso y ver cuántos moles de electrones necesitan para producirse,

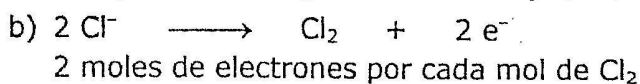


4 moles de $e^- = 4 \text{ F} = 4 \times 96.500 \text{ C} = 386.000 \text{ C}$ para producir 1 mol de O_2

Pero $0,84 \text{ dm}^3$ de O_2 a 1 atm y 25°C equivalen a:

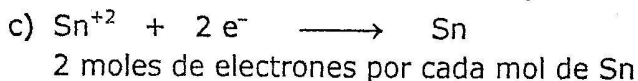
$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,84 \text{ dm}^3}{0,082 \frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,034 \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol O}_2 \text{ ————— } 4 F = 386.000 \text{ c} \\ 0,034 \text{ moles O}_2 \text{ ————— } x = \mathbf{0,134 F = 13.124 \text{ c}} \end{array}$$



$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,97 \cdot 1,5}{0,082 \cdot 293} = 0,06 \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Cl}_2 \text{ ————— } 2 F = 193.000 \text{ c} \\ 0,06 \text{ moles Cl}_2 \text{ ————— } x = \mathbf{0,12 F = 11.580 \text{ c}} \end{array}$$



Como $A_{\text{rSn}} = 118,7$:

$$\begin{array}{l} 118,7 \text{ g Sn ————— } 2 F = 193.000 \text{ c} \\ 6 \text{ g Sn ————— } x = \mathbf{0,10 F = 9.755 \text{ c}} \end{array}$$

Problemas de ejercitación

- 1) Considerando sólo el gasto de electricidad, ¿qué será más barato producir por electrólisis: 1 tonelada de aluminio, 1 tonelada de sodio ó 1 tonelada de magnesio?
- 2) Por electrólisis de una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se depositan 0,14 g de aluminio. ¿Cuántos Faraday circularon?

Respuestas

- 1) 1 tonelada de sodio
- 2) 0,015 F

Problema tipo N° 5 (Electrólisis en serie)

Durante 1 hora se conectan en serie 3 cubas electrolíticas conteniendo:

Cuba N° 1 : solución de AgNO_3

Cuba N° 2 : agua acidulada

Cuba N° 3 : solución de NaCl

Sabiendo que se han depositado 10,8 g de Ag en la primera cuba, calcule:

- a) la cantidad de electricidad que circuló (en Faraday y en coulombios)
- b) la intensidad de la corriente
- c) el volumen de H_2 en CNPT que se desprendió en la segunda cuba
- d) la masa de sodio depositada en la tercera cuba
- e) el número de equivalentes químicos de O_2 desprendidos en la cuba n° 2
- f) el número de equivalentes electroquímicos de Cl_2 desprendidos en la cuba n° 3

Resolución

- a) Siendo $A_{rAg} = 108$ y por tener carga $+1$, el equivalente coincide con el A_r por lo que:

$$n^{\circ} \text{ eq} = \frac{m}{E_q} = \frac{10,8 \text{ g}}{108 \text{ g/eq}} = 0,1 \text{ eq} \quad (\text{la reacción es } Ag^+ + 1 e^- \longrightarrow Ag)$$

Si se depositó 0,1 eq de Ag debieron haber circulado **0,1 F = 9.650 coulombios**

- b) Como circularon 9.650 coulombios durante 1 hora (=3.600 seg), la intensidad de la corriente era:

$$i = \frac{q}{t} = \frac{9.650 \text{ c}}{3.600 \text{ seg}} = \mathbf{2,68 \text{ A}}$$

- c) Como las cubas están conectadas en serie, por todas ellas pasa la misma cantidad de electricidad (0,1 F) y en todas se depositará, desprenderá ó disolverá 0,1 equivalente del elemento.

Para calcular la relación entre mol y equivalente en cada caso, debemos escribir las reacciones correspondientes.

Para la 2ª cuba (agua acidulada), reacción en el cátodo es:



Por lo tanto $1 \text{ eq}_{\text{H}_2} = \frac{\text{mol}}{2} = 0,5 \text{ mol}$

Como se desprenden 0,1 eq de H_2 esto equivale a 0,05 moles

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol H}_2 \text{ ————— } 22,4 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNPT)} \\ 0,05 \text{ moles H}_2 \text{ ——— } x = \mathbf{1,12 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNPT)}} \end{array}$$

- d) Siendo la reacción: $\text{Na}^+ + 1 e^- \longrightarrow \text{Na}$

1 equivalente de Na es lo mismo que 1 mol de Na: $1 \text{ eq}_{\text{Na}} = 1 \text{ mol}_{\text{Na}}$

Como se depositan 0,1 equivalentes, la masa será:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Na ————— } 23 \text{ g Na} \\ 0,1 \text{ mol Na ——— } x = \mathbf{2,3 \text{ g Na}} \end{array}$$

- e) En ésta (y en todas las cubas) circulan 0,1 F y eso corresponde a **0,1 equivalentes químicos**.

- f) Como ϵ (= eq electroquímico = E_q / F) es la masa depositada, desprendida ó disuelta cuando circula 1 coulombio, esto significa que por cada coulombio que circuló se desprendió 1 equivalente electroquímico de Cl_2 ; como circularon 9.650 coulombios, se desprendieron **9.650 equivalentes electroquímicos de Cl_2**

Problemas de ejercitación

- 1) La electrólisis de una solución acuosa de CrCl_3 originó un depósito en el cátodo de 0,2 equivalentes gramo del metal.

Calcule:

- el tiempo que duró la electrólisis, si la intensidad de corriente era de 2,5 A.
- la masa de Cd depositada simultáneamente en el cátodo de otra cuba electrolítica conectada en serie que contenía una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

- 2) Por 2 cubas electrolíticas conectadas en serie (una de ellas conteniendo solución de ZnSO_4 y la otra solución de NiSO_4) circula una corriente de 3 A el tiempo necesario para que en la primera cuba se depositen 16,325 g de Zn
- ¿Qué tiempo llevó la electrólisis?
 - ¿Cuántos equivalentes electroquímicos de Ni se depositaron en la segunda cuba?

Respuestas

- 7.720 seg
 - 11,24 g de cadmio
- 16.083 seg = 4,47 h
 - 48.250 equivalentes electroquímicos de níquel

Problema tipo N° 6 (Solución remanente de la electrólisis)

Durante 2 horas y con una intensidad de 2 kA se electrolizan 500 dm³ de una solución de NaCl. Si durante ese tiempo se descompuso el 50%:

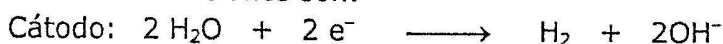
- ¿Qué molaridad tenía la solución?
 - ¿Qué pH tendrá la solución remanente?
- (Suponer que no hubo cambio de volumen)

Resolución

$$a) q = i \cdot t = 2 \cdot 10^3 \text{ A} \cdot 7.200 \text{ seg} = 1,4 \cdot 10^7 \text{ c}$$



Como las reacciones son:



$$1 \text{ mol de NaCl} = 1 \text{ eq de NaCl}$$

$$96.500 \text{ c} \longrightarrow 1 \text{ mol NaCl}$$

$$1,4 \cdot 10^7 \text{ c} \longrightarrow x = 145 \text{ moles NaCl}$$

Pero esta cantidad es sólo el 50% de los moles existentes.

$$50\% \longrightarrow 145 \text{ moles NaCl}$$

$$100\% \longrightarrow x = 290 \text{ moles NaCl}$$

$$500 \text{ dm}^3 \text{ sn} \longrightarrow 290 \text{ moles NaCl}$$

$$1 \text{ dm}^3 \text{ sn} \longrightarrow x = 0,58 \text{ moles NaCl}$$

La solución inicial era 0,58 M

- b) Por cada 2 moles de NaCl que se descomponen, se forman 2 moles de NaOH (ver reacción en el cátodo):

$$2 \text{ moles NaCl} \longrightarrow 2 \text{ moles NaOH}$$

$$145 \text{ moles NaCl} \longrightarrow x = 145 \text{ moles NaOH}$$

$$500 \text{ dm}^3 \text{ sn} \longrightarrow 145 \text{ moles NaOH}$$

$$1 \text{ dm}^3 \text{ sn} \longrightarrow x = 0,29 \text{ moles NaOH}$$

La solución remanente es 0,29 M en NaOH

$$[\text{OH}^-] = 0,29 \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pOH} = 0,53 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 13,46$$

Problemas de ejercitación

- 1) Se electrolizan 60 cm³ de una solución 0,2 N de NaCl. ¿Cuánto tiempo tendrá que circular una corriente de 2 A para que el pH de la solución resultante sea pH = 12?
- 2) Se electrolizan 150 g de una solución de K₂SO₄ 10% m/m durante 6 horas con intensidad de corriente 8 A.

Calcule:

- a) la cantidad de agua descompuesta
- b) la concentración de la solución remanente (en % m/m)

Respuestas

- 1) 29 seg
- 2) a) 0,895 moles de H₂O (= 16,11 g)
b) 11,2 % m/m

Problema tipo N° 7 (Electrodeposición)

Para niquelar un objeto cuya superficie total es de 127 cm² se lo utiliza como cátodo en una cuba electrolítica que contiene una sal de Ni (II) y durante 2 horas se hace circular una corriente de 12 A.

El rendimiento del depósito de Ni es del 65% porque simultáneamente se desprende hidrógeno.

Calcule:

- a) el espesor del recubrimiento (supuesto uniforme) sabiendo que $\delta_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$
- b) el volumen de H₂ desprendido simultáneamente si se lo mide a 27°C y 770 mm de Hg

Resolución

$$a) m = \frac{i \cdot t \cdot E}{F} = \frac{12 \text{ A} \cdot 7.200 \text{ seg} \cdot 29,35 \text{ g}}{96.500 \text{ C}} = 26,2 \text{ g}$$

Como el rendimiento es del 65%:

$$\begin{array}{rcl} 100\% & \text{---} & 26,2 \text{ g} \\ 65\% & \text{---} & x = 17 \text{ g} \end{array}$$

$$\delta = \frac{m}{V} \quad \therefore \quad V = \frac{m}{\delta} = \frac{17 \text{ g}}{8,9 \text{ g.cm}^{-3}} = 1,93 \text{ cm}^3$$

$$\text{pero } V = \text{superficie} \times \text{espesor} \Rightarrow \text{espesor} = \frac{V}{S} = \frac{1,93 \text{ cm}^3}{127 \text{ cm}^2} = 0,15 \text{ mm}$$

$$b) m = \frac{i \cdot t \cdot E}{F} = \frac{12 \cdot 7.200 \cdot 1}{96.500} = 0,89 \text{ g}$$

Pero se obtiene sólo el 35% (el 65% era para el Ni) :

$$\begin{array}{rcl} 100\% & \text{---} & 0,89 \text{ g} \\ 35\% & \text{---} & x = 0,312 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 2 \text{ g H}_2 &\text{ ————— } 1 \text{ mol H}_2 \\
 0,312 \text{ g H}_2 &\text{ ————— } x = 0,15 \text{ moles H}_2 \\
 V &= \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,15 \cdot 0,082 \cdot 300}{1,01} = 3,8 \text{ dm}^3 \text{ de H}_2
 \end{aligned}$$

Problemas de ejercitación

- Un cubo metálico tiene caras de 20 cm^2 de superficie y fue recubierto por una película de cobre de 1 mm de espesor, usándolo como cátodo en la electrólisis de una solución de CuSO_4 . Si la corriente era de 2 A y la $\delta_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$, ¿cuánto tiempo duró la electrólisis?
- Calcule el espesor del recubrimiento de plata de un cátodo cuya superficie era de 100 cm^2 , si por una solución que contiene Ag^+ circula una corriente de 1 A durante 1 hora .
Dato: $\delta_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$

Respuestas

- 45 h 05 m 10 seg
- $3,83 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Problema tipo Nº 8 (Pilas - Generalidades)

Dada la reacción: $\text{Cd} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{+2} + 2 \text{Cl}^-$

y siendo datos: $E^\circ_{\text{Cd}^{+2} / \text{Cd}} = -0,40 \text{ volt}$

$E^\circ_{\text{Cl}_2 / \text{Cl}} = +1,36 \text{ volt}$

Para concentraciones 1 M de los iones y 1 atm de presión para el gas:

- Dibuje el esquema de la pila formada.
- Indique ánodo y cátodo con sus signos.
- Escriba las reacciones en los electrodos.
- Marque el sentido de circulación de los electrones.
- Calcule el voltaje de la pila.
- Escriba la pila en forma convencional.

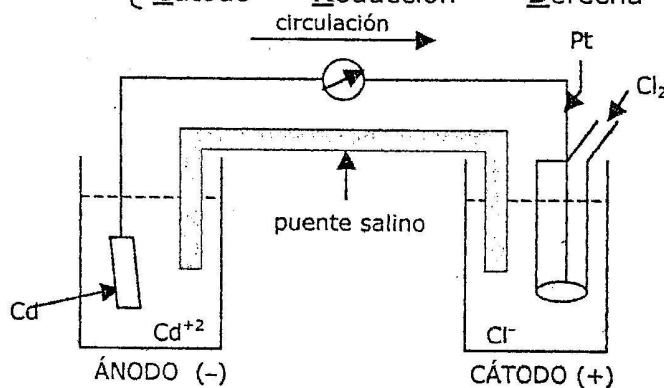
Resolución

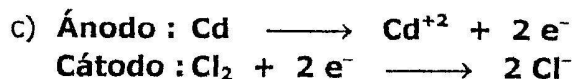
a) b) y d)

Primero debemos averiguar cuál es el ánodo y cuál es el cátodo. Recordamos que siempre se reduce el de mayor potencial de reducción; en este caso el cloro.

Recordemos también que

{	Ánodo - Oxidación - Izquierda
	Cátodo - Reducción - Derecha



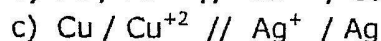
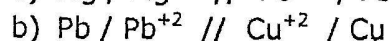
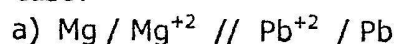


e) $\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 1,36 \text{ V} - (-0,40 \text{ V}) = 1,36 \text{ V} + 0,40 \text{ V} = +1,76 \text{ V}$



Problemas de ejercitación

1) Para las siguientes pilas galvánicas en las que las concentraciones de los iones son 1 M indique, basándose en la tabla de potenciales, qué metal se disolverá en cada caso:



2) a) Calcule la f.e.m. de la pila de Daniel en condiciones standard

b) ¿Qué valor tendría si las soluciones se diluyeran 100 veces?

Respuestas

1) a) Mg

b) Pb

c) Cu

2) a) 1,1 volt

b) el mismo

Problema tipo N° 9 (Relación entre pH y potencial de electrodo)

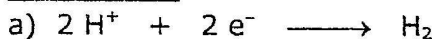
Calcule el potencial del electrodo de hidrógeno en:

a) medio ácido (pH = 0)

b) medio neutro (pH = 7)

c) medio alcalino (pH = 14)

Resolución



$E^0 = 0,0000 \text{ volt}$ (por convención)

b) $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{(10^{-7})^2} = -0,03 \log \frac{1}{10^{-14}} =$
 $= -0,42 \text{ volt}$

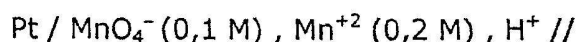
c) $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{(10^{-14})^2} = -0,84 \text{ volt}$

Problemas de ejercitación

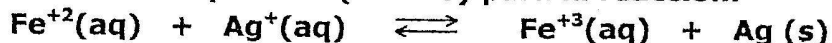
1) a) Calcule el potencial del electrodo de hidrógeno en una solución de pH = 3,5

b) Calcule el potencial del electrodo de hidrógeno en una solución de pH = 10,7

2) Dado el electrodo:



Si $E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}} = 1,51 \text{ V}$, ¿cuándo es más oxidante el MnO_4^- : a pH = 1 ó a pH = 8?

Respuestas1) a) $-0,21 \text{ V}$ b) $-0,63 \text{ V}$ 2) A $\text{pH} = 1$ **Problema tipo N° 10 (Relación entre potenciales y Kc)**Calcule la constante de equilibrio (a 25°C) para la reacción:Sabiendo que $E^\circ_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = +0,77 \text{ volt}$

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,79 \text{ volt}$$

Resolución

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \log Q_c$$

Pero en el equilibrio $\Delta E = 0$ y en lugar de Q_c corresponde K_c ; por lo tanto:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \log K_c = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \log K_c$$

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \log K_c = \frac{0,06}{n} \log K_c$$

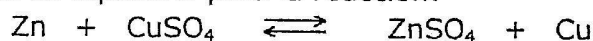
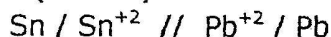
Como $n = 1$ (en ambas hemirreacciones se intercambia 1 sólo mol de electrones) :

$$\Delta E^\circ = 0,06 \log K_c$$

$$K_c = \text{antilog} \frac{\Delta E^\circ}{0,06} = \text{antilog} \frac{0,02}{0,06} = \text{antilog} \frac{1}{3} = 2,15$$

Problemas de ejercitación

1) Calcule la constante de equilibrio para la reacción:

Datos: $E^\circ_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ volt}$ $E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ volt}$ 2) Considerando la siguiente pila (a 25°C):y teniendo como datos: $E^\circ_{\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$

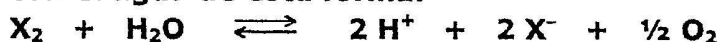
calcule la relación entre concentraciones de los iones cuando se alcanza el equilibrio.

Respuestas1) $4 \cdot 10^{36}$

$$2) 2,15 = \frac{[\text{Sn}^{+2}]}{[\text{Pb}^{+2}]}$$

Problema tipo N° 11 (Espontaneidad)

Teniendo en cuenta los potenciales indique para cada halógeno si reacciona con el agua de esta forma:



$$E^{\circ}_{O_2/H_2O} = +0,81 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{F_2/F^-} = +2,87 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = +1,36 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Br_2/Br^-} = +1,07 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{I_2/I^-} = +0,54 \text{ V}$$

Resolución

Para decidir la espontaneidad de una reacción debemos calcular el ΔE ; si éste es positivo, la reacción se produce en el sentido indicado.

Calculemos los ΔE° en todos los casos:

Para el flúor:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{F_2/F^-} - E^{\circ}_{O_2/H_2O} = +2,87 \text{ V} - 0,81 \text{ V} = +2,06 \text{ V} > 0 \quad \text{Espontánea}$$

Para el cloro:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} - E^{\circ}_{O_2/H_2O} = +1,36 \text{ V} - 0,81 \text{ V} = +0,55 \text{ V} > 0 \quad \text{Espontánea}$$

Para el bromo:

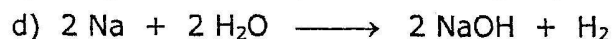
$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{Br_2/Br^-} - E^{\circ}_{O_2/H_2O} = +1,07 \text{ V} - 0,81 \text{ V} = +0,26 \text{ V} > 0 \quad \text{Espontánea}$$

Para el yodo:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{I_2/I^-} - E^{\circ}_{O_2/H_2O} = +0,54 \text{ V} - 0,81 \text{ V} = -0,27 \text{ V} < 0 \quad \text{No se produce}$$

Problemas de ejercitación

1) Basándose en los potenciales normales indique cuál o cuáles de las siguientes reacciones son espontáneas en dichas condiciones:



Datos: los potenciales del problema tipo n° 11 y:

$$E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = +0,53 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Na^+/Na} = -2,71 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{H_2O/H_2} = -0,83 \text{ V}$$

2) Considerando los potenciales standard indique si las sales de Co^{+3} disueltas en agua son estables ó no.

Datos: $E^{\circ}_{Co^{+3}/Co^{+2}} = +1,82 \text{ V}$

$$E^{\circ}_{O_2/H_2O} = +1,29 \text{ V}$$

Respuestas

1) b) y d) ($\Delta E^{\circ} > 0$)

2) No son estables

Problema tipo N° 12 (Corrosión)

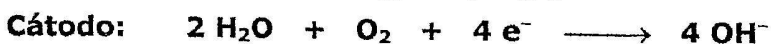
Un tornillo de bronce (aleación de cobre y estaño) se coloca en una chapa de cinc y se produce la corrosión de ésta.

Indique las reacciones anódica y catódica.

Datos: $E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{O}_2 / \text{OH}^-} = +0,40 \text{ V}$

Resolución

En presencia del Cu se corroe el Zn y actúa como ánodo.



Problemas de ejercitación

1) En base a los siguientes potenciales:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}} = -0,44 \text{ V} \quad E^{\circ}_{\text{Cr}^{+2} / \text{Cr}} = -0,91 \text{ V} \quad E^{\circ}_{\text{Sn}^{+2} / \text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$$

indique cuál de los metales (Cr ó Sn) conviene utilizar para proteger al hierro de la corrosión, suponiendo que la película protectora se rompiera.

2) ¿Cuál o cuáles de los siguientes metales utilizaría como ánodo de sacrificio para proteger al hierro de la corrosión, siendo sus potenciales:

$$E^{\circ}_{\text{Mg}^{+2} / \text{Mg}} = -2,37 \text{ V} \quad E^{\circ}_{\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ V} \quad E^{\circ}_{\text{Hg}^{+2} / \text{Hg}} = +0,79 \text{ V}$$

Respuestas

- 1) El cromo
- 2) El magnesio

