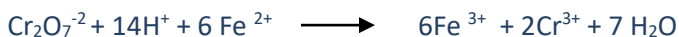
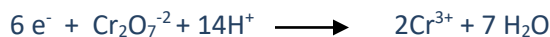
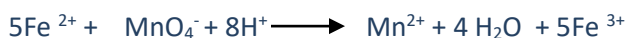
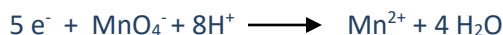
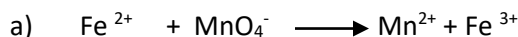


ELECTROQUIMICA

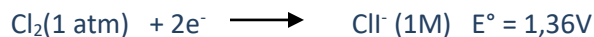
1. Reacción redox en medio ácido



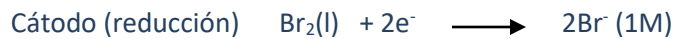
2. Potenciales estándar del electrodo (ver tabla 19.1)

a) Predecir lo que sucederá si se añade bromo molecular (Br_2) a una disolución que contenga NaCl y NaI a 25°C . Suponga que todas las especies están en su estado estándar.

Para predecir que reacción redox se llevará a cabo, se deben comparar los potenciales estándar de reducción de las siguientes semirreacciones:

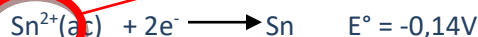


Aplicando la regla de la diagonal, se ve que el Br_2 oxidará al yoduro pero no al cloruro. La reacción redox que ocurrirá será la siguiente:



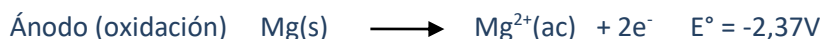
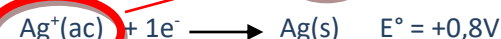
b) ¿El Sn puede reducir al Zn^{2+} (ac) en condiciones estándar? ¿Por qué?

Para predecir que reacción redox se llevará a cabo, se deben comparar los potenciales estándar de reducción de las siguientes semirreacciones:



Aplicando la regla de la diagonal, se ve que en condiciones estándar el Sn^{2+} oxidará al Zn pero no al a inversa.

c) Una celda galvánica consta de un electrodo de Mg en una disolución 1 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Ag en una disolución 1M de AgNO_3 . Calcular la fem estándar de esta celda electroquímica a 25°C



$$E^\circ_{\text{celda}} = 0,8\text{V} - (-2,37\text{V})$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = 3,17\text{V}$$

d)Cuál es la fem estándar de una celda electroquímica que consta de un electrodo de Cd en una disolución 1 M de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Cr en una disolución 1 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$



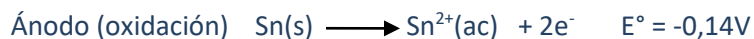
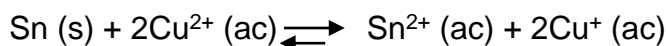
$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,4\text{V} - (-,74\text{V})$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = 0,34\text{V}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = RT (\ln K) / nF$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT (\ln K) = -nF (E^{\circ}_{\text{celda}})$$

a) Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25 °C



$$E^{\circ}_{\text{celda}} = +0,15\text{V} - (-0,14\text{V})$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = 0,29\text{V}$$

A partir de la expresión que relaciona E°_{celda} con la constante de equilibrio despejamos:

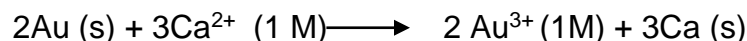
$$\ln K = \frac{n E^{\circ}_{\text{celda}}}{0,0257 \text{ V}} \quad \text{donde } n \text{ representa la cantidad de electrones intercambiados en la reacción global}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0,29\text{V}}{0,0257\text{V}}$$

$$K = e^{22,6}$$

$$K = 6,3 \times 10^9$$

b) Encuentre el cambio de energía libre (ΔG°) para la siguiente reacción a 25°C:



$$E^{\circ}_{\text{celda}} = -2,87\text{V} - (+1,5\text{V})$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = -4,37\text{V}$$

De acuerdo con la ecuación: $\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ}_{\text{celda}}$

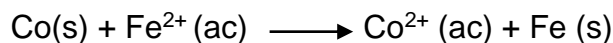
$$\Delta G^{\circ} = -6 \text{ mol} \times 96500(\text{J/Vmol}) \times (-4,37\text{V})$$

$$\Delta G^{\circ} = 2,53 \times 10^3 \text{ kJ}$$

4. Efecto de la concentración en la fem de la celda $\Delta G = -nF(E_{\text{celda}})$

$$E = E^{\circ} - 0,0257 \text{ V} (\ln Q) / n \quad (\text{ecuación de Nernst a } 25^{\circ}\text{C})$$

a) Prediga si la siguiente reacción procederá espontáneamente a 298 K tal como está escrita si la $[\text{Co}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$, y la $[\text{Fe}^{2+}] = 0,68 \text{ M}$



$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,44 \text{ V} - (-0,28 \text{ V})$$

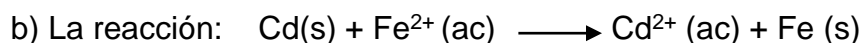
$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,16 \text{ V}$$

De acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad E = -0,16 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[0,15]}{[0,68]}$$

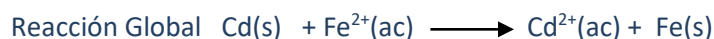
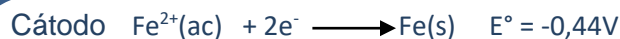
$$E = -0,16 \text{ V} + 0,019 \text{ V}$$

$$E = -0,14 \text{ V}$$



¿Se producirá espontáneamente a 25 °C, dado que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,6 \text{ M}$ y

$[\text{Cd}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$?



$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,44 \text{ V} - (-0,4 \text{ V})$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,04 \text{ V}$$

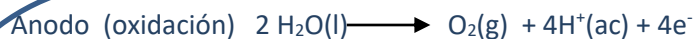
$$E = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad E = -0,04 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[0,01]}{[0,6]}$$

$$E = -0,04 \text{ V} + 0,053 \text{ V}$$

$$E = 0,013 \text{ V}$$

5. Electrólisis $PV = nRT$ ($R = 0,082 \text{ lt.atm / mol } ^\circ\text{K}$) ($1\text{C} = 1\text{A.s}$)

a) Una corriente de 1,26 A se pasa a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido durante 7,44 hs. Escriba las reacciones de la semicelda y calcule el volumen de los gases generados a TPE.



Primero debemos calcular la cantidad de Coulombs de electricidad que pasan por la celda:

$$C = 1,26 \text{ A} \times 7,44 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \times \text{s}} = 3,37 \times 10^4 \text{ C}$$

Ahora debemos ver la relación entre los moles de e^- y los moles de oxígeno que se generan en el ánodo:

$$\text{Mol O}_2 = 3,37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol e}^-} = 0,09 \text{ mol O}_2$$

Suponiendo que en condiciones de temperatura y presión estándar el O_2 se comporta como un gas ideal:

$$V = \frac{n \times R \times T}{P} \quad V_{\text{O}_2} = \frac{0,09 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L} \times \text{atm} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times \text{K} \times \text{mol}} \quad \boxed{V_{\text{O}_2} = 1,95 \text{ L}}$$

Siguiendo el procedimiento anterior calculamos el volumen de hidrógeno generado en la celda:

$$\text{Mol H}_2 = 3,37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,17 \text{ mol H}_2$$

Suponiendo que en condiciones de temperatura y presión estándar el O_2 se comporta como un gas ideal:

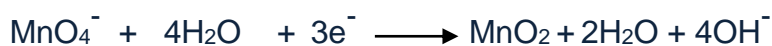
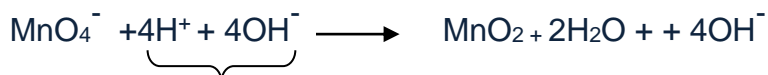
$$V = \frac{n \times R \times T}{P} \quad V_{\text{H}_2} = \frac{0,17 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L} \times \text{atm} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times \text{K} \times \text{mol}} \quad \boxed{V_{\text{H}_2} = 3,80 \text{ L}}$$

Ejercicios complementarios:

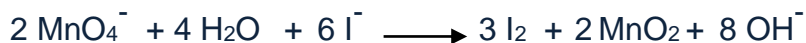
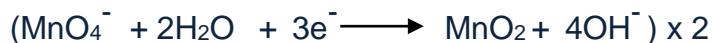
1. Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ión yoduro (I^-) por el ión permanganato (MnO_4^-) en una solución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso (IV) (MnO_2).



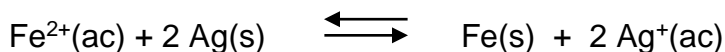
Aplicamos el método ión electron en medio básico:



Obtenemos la reacción global:



2. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C:



De acuerdo a cómo está escrita la reacción:



$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,44V - (+0,8V)$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = -1,24V$$

A partir de la expresión que relaciona E°_{celda} con la constante de equilibrio despejamos:

$$\ln K = \frac{n E^\circ_{\text{celda}}}{0,0257 V}$$

donde n representa la cantidad de electrones intercambiados en la reacción global

$$\ln K = \frac{2 \times -1,24V}{0,0257V}$$

$$K = e^{-96,49}$$

K tiene un valor mucho menor que 1, compatible con una reacción NO espontánea

3. Encuentre el cambio de energía libre (ΔG^0) para la siguiente reacción a 25°C:



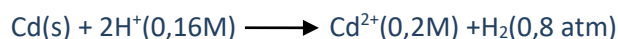
$$E^\circ_{\text{celda}} = -1,66 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = 0,71 \text{ V}$$

De acuerdo con la ecuación: $\Delta G^0 = -nF E^\circ_{\text{celda}}$

$$\Delta G^0 = -6 \text{ mol} \times 96500 (\text{J/Vmol}) \times (0,71 \text{ V}) \quad \boxed{\Delta G^0 = -411,09 \text{ kJ}}$$

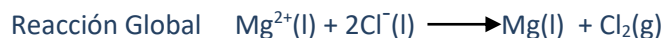
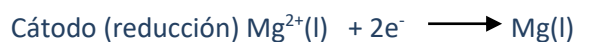
4. ¿Cuál es la fem de una celda que está formada por una semicelda de Cd/Cd²⁺ y una semicelda de Pt/H₂/H⁺, si [Cd²⁺] = 0,2 M, [H⁺] = 0,16M y P_{H₂} = 0,8 atm?



$$E = E^\circ \frac{-0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad E = 0,4 \text{ V} \frac{-0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]\text{P}_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad E = 0,4 \text{ V} \frac{-0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(0,2)(0,8)}{(0,16)^2}$$

$$E = 0,4 \text{ V}$$

5. Se hace pasar una corriente constante a través de una celda electrolítica que contiene MgCl₂ fundido durante 18 horas. Si se obtienen 4,8 x 10⁵ g de Cl₂ ¿Cuál es la corriente en amperes?

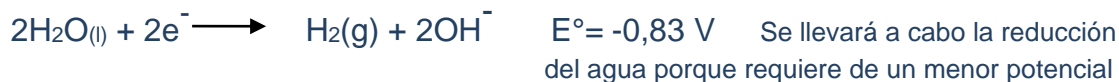


$$4,8 \times 10^5 \text{ g Cl}_2 = ?C \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} \times \frac{70,9 \text{ g}}{1 \text{ mol Cl}_2} \quad C = 1,3 \times 10^9 \text{ Coulomb}$$

$$?A = 1,3 \times 10^9 \text{ C} \times \frac{1}{18 \text{ horas}} \times \frac{1 \text{ hora}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ A} \times \text{s}}{1 \text{ C}} \quad \text{Corriente} = 2,0 \times 10^4 \text{ Amperes}$$

6. Se electroliza una solución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. ¿Cuáles son los productos gaseosos en el ánodo y en el cátodo?

Las reacciones catódicas posibles serían:



La reacción de oxidación, que ocurrirá en el ánodo, es:



Puesto que el ión nitrato no es oxidable porque el nitrógeno se encuentra en su mayor estado de oxidación (5+)

7. Dada la ecuación: $\text{Mg}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{Pb}(\text{s})$

Calcule: a) ΔG° en kJ b) Kc a 25°C

a)



$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,13 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = 2,24 \text{ V}$$

De acuerdo con la ecuación: $\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{\text{celda}}$

$$\Delta G^\circ = -2 \text{ mol} \times 96500 (\text{J/Vmol}) \times (2,24 \text{ V}) \quad \boxed{\Delta G^\circ = -432,32 \text{ kJ}}$$

b)

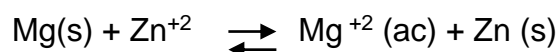
$$\ln K = \frac{n E^\circ_{\text{celda}}}{0,0257 \text{ V}}$$

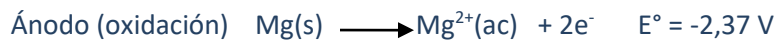
$$\ln K = \frac{2 \times 2,24 \text{ V}}{0,0257 \text{ V}}$$

$$\ln K = 174,32$$

$$\boxed{K = 5,08 \times 10^{75}}$$

8. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25 °C?





$E^\circ_{\text{celda}} = -0,76 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$

$E^\circ_{\text{celda}} = 1,61 \text{ V}$

$\ln K = \frac{n E^\circ_{\text{celda}}}{0,0257 \text{ V}}$

$\ln K = \frac{2 \times 1,61 \text{ V}}{0,0257 \text{ V}}$

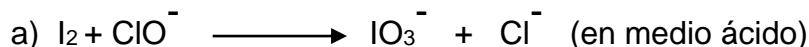
$\ln K = 125,29$

$K = 2,59 \times 10^{54}$

Ejercicios Propuestos

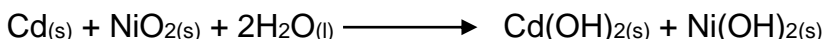
Balanceo de ecuaciones redox

1. Balancee las ecuaciones redox que se presentan a continuación, aplicando el método ión electrón:



Potenciales estándar de electrodo

2. Un ejemplo de batería seca recargable es aquella formada por níquel y cadmio, según la ecuación química siguiente:



- Identifique a las sustancias que cambian su estado de oxidación.
- ¿Qué especie se comporta como agente oxidante?
- ¿Qué especie se comporta como agente reductor?
- Calcule el potencial de celda en condiciones estándar.



3. Indique qué reacciones se llevarán a cabo si se agregan limaduras de hierro a un recipiente que contiene Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} , todos en concentraciones 1M.

4. ¿El Cu puede reducir al $\text{Fe}^{2+}\text{(ac)}$ en condiciones estándar? ¿Por qué?

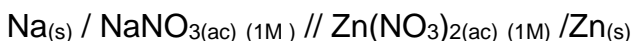
5. ¿Cuál de los siguientes metales: Na, Al, Cu, Au tiene la capacidad de reaccionar con una solución 1M de HCl y generar H_2 ?

6. Una celda galvánica consta de un electrodo de Al en una disolución 1 M de $\text{Al(NO}_3)_3$ y un electrodo de Ni en una disolución 1M de $\text{Ni(NO}_3)_2$.

a) Calcular la fem estándar de esta celda electroquímica a 25°C

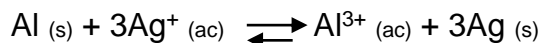
b) Dibujar el diagrama de celda

7. Calcule el potencial de celda en condiciones estándar, a partir del diagrama de celda siguiente:



Espontaneidad de las reacciones redox

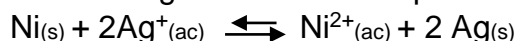
- Tomando como datos los potenciales estándar de reducción de la tabla 19.1 del libro Química de R. Chang. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25 °C



- Prediga si la siguiente reacción será espontánea en condiciones estándar tal como está escrita:



- Calcule el ΔG° de la siguiente reacción que se lleva a cabo a 25°C:

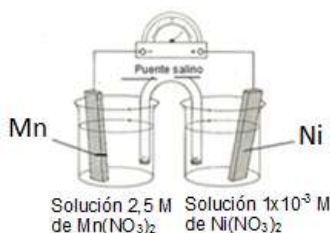


- Calcule la constante de equilibrio de la reacción que se lleva a cabo a 25°C:



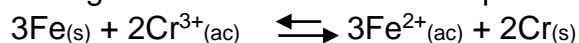
Efecto de la concentración en la fem de la celda

- Dada la celda a 25°C:



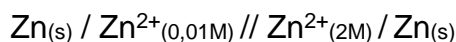
- Escriba el diagrama de celda
- Calcule el potencial de celda
- Calcule ΔG de la celda

- Prediga si la reacción va a ser espontánea tal como está escrita:



- En condiciones estándar
- A 25°C cuando $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{Cr}^{3+}] = 3 \text{ M}$
- Calcule el valor de ΔG en las condiciones establecidas en el punto b).

- Calcule el potencial de la siguiente celda de concentración que se encuentra a 25°C:



Electrólisis

- ¿Cuántos segundos se requieren para producir mediante la electrólisis del agua 5L de H_2 a 25°C y 1atm si se hace circular una corriente de 1,5 A?
 - ¿Cuántos gramos de O_2 se producen al mismo tiempo?
- Calcule cuántos gramos de Aluminio se producen en 12 hs de electrólisis de AlCl_3 fundido si la corriente es de 10 A