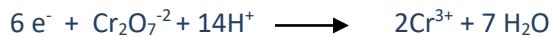
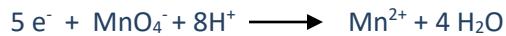
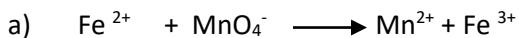


ELECTROQUÍMICA

1. Reacción redox en medio ácido



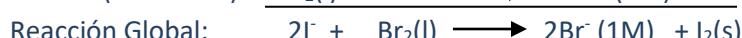
2. Potenciales estándar del electrodo (ver tabla 19.1)

- 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 ioduro pero no al cloruro. La reacción redox que ocurrirá será la siguiente:



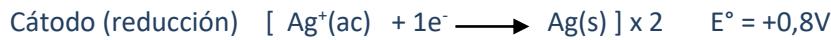
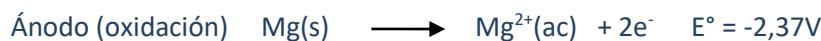
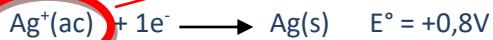
- b) ¿El Sn puede reducir al Zn^{2+} (ac) en condiciones estándar? ¿Por qué?

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 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$



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

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

3. Espontaneidad de las reacciones redox

$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

$$E^0_{\text{celda}} = RT (\ln K) / nF$$

$$\Delta G^0 = -RT (\ln K) = -nF (E^0_{\text{celda}})$$

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



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

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

A partir de la expresión que relaciona E^0_{celda} con la constante de equilibrio despejamos:

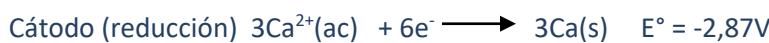
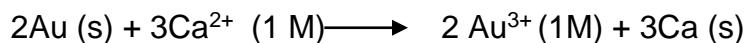
$$\ln K = \frac{n E^0_{\text{celda}}}{0,0257 \text{ V}} \quad \text{donde } n \text{ representa la cantidad de electrones intercambiados en la reacción global}$$

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

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

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

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



$$E^0_{\text{celda}} = -2,87\text{V} - (+1,5\text{V})$$

$$E^0_{\text{celda}} = -4,37\text{V}$$

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

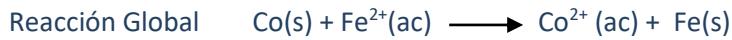
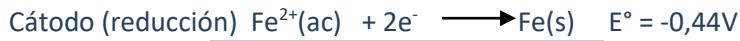
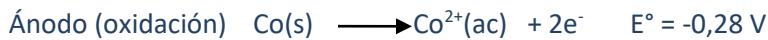
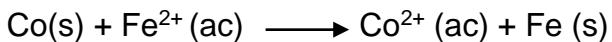
$$\Delta G^0 = -6 \text{ mol} \times 96500(\text{J/Vmol}) \times (-4,37\text{V})$$

$$\boxed{\Delta G^0 = 2,53 \times 10^3 \text{ kJ}}$$

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

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

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 $[\text{Fe}^{2+}] = 0,68 \text{ M}$



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

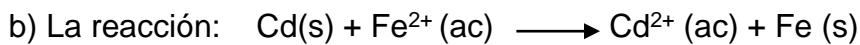
$$E^\circ_{\text{celda}} = -0,16 \text{ V}$$

De acuerdo con la ecuación de Nernst:

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

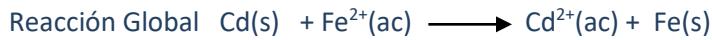
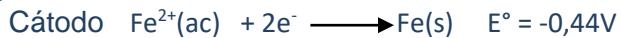
$$E = -0,16 \text{ V} + 0,019 \text{ V}$$

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



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

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



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

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

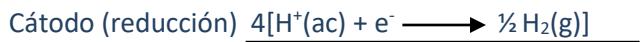
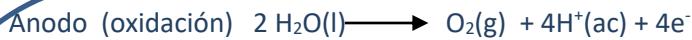
$$E = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad E = -0,04 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[0,01]}{[0,6]}$$

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

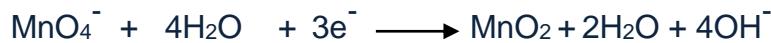
$$\frac{V = n \times R \times T}{P} \quad \frac{V_{\text{H}_2} = 0,17 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L} \times \text{atm}}{1 \text{ atm} \times \text{K} \times \text{mol}} \quad \boxed{V_{\text{H}_2} = 3,80 \text{ L}}$$

Ejercicios complementarios:

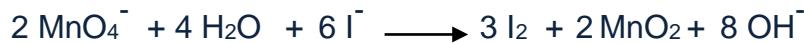
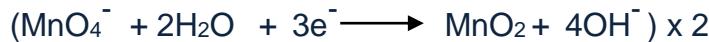
1. Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ión yoduro (I^-) por el ión permanganato (MnO_4^-) en una solución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso (IV) (MnO_2).



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:



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

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

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

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

$$\ln K = \frac{2 \times -1,24V}{0,0257V} \quad K = e^{-96,49} \quad K \text{ tiene un valor mucho menor que 1, compatible con una reacción NO espontánea}$$

3. Encuentre el cambio de energía libre (ΔG°) 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: $\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{\text{celda}}$

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

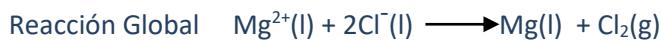
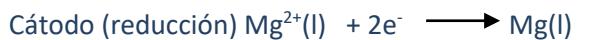
4. ¿Cuál es la fem de una celda que está formada por una semicelda de Cd/Cd²⁺ y una semicelda de Pt/H₂/H⁺, si [Cd²⁺]= 0,2 M, [H⁺] = 0,16M y P_{H2} = 0,8 atm?



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

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

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?



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

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

6. Se electroliza una solución acuosa de $Mg(NO_3)_2$. ¿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:

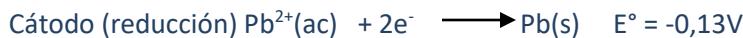


Puesto que el ión nitrato no es oxidable porque el nitrógeno se encuentra en su mayor estado de oxidación (5+)

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

Calcule: a) ΔG° en kJ b) K_c 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)

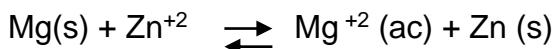
$$\ln K = n E^\circ_{\text{celda}} \quad \frac{\ln K}{0,0257 \text{ V}}$$

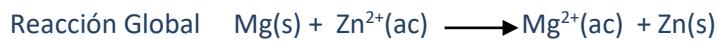
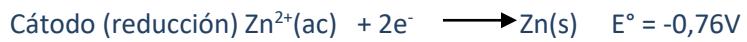
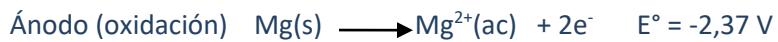
$$\ln K = \frac{2 \times 2,24 \text{ V}}{0,0257 \text{ V}}$$

$$\ln K = 174,32$$

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

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





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

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

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

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

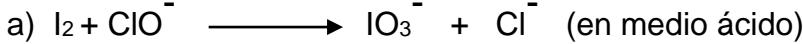
$$\ln K = 125,29$$

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

Ejercicios Propuestos

Balanceo de ecuaciones redox

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

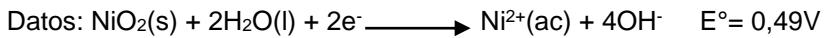


Potenciales estándar de electrodo

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.

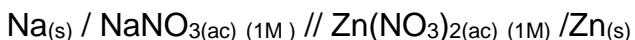
4. ¿El Cu puede reducir al $Fe^{2+}(ac)$ en condiciones estándar? ¿Por qué?

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 $Al(NO_3)_3$ y un electrodo de Ni en una disolución 1M de $Ni(NO_3)_2$.

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

1. 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



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



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



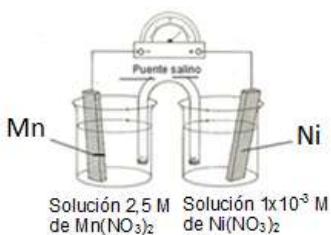
4. Calcule la constante de equilibrio de la reacción que se lleva a cabo a 25°C:



Efecto de la concentración en la fem de la celda

5. Dada la celda a 25°C:

- a) Escriba el diagrama de celda
 - b) Calcule el potencial de celda
 - c) Calcule ΔG de la celda

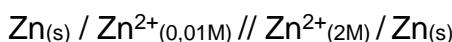


6. Prediga si la reacción va a ser espontánea tal como está escrita:



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

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



Electrólisis

8. a) ¿Cuántos segundos se requieren para producir mediante la electrólisis del agua 5L de H_2 a $25^{\circ}C$ y 1atm si se hace circular una corriente de 1,5 A?
b) ¿Cuántos gramos de O_2 se producen al mismo tiempo?

9. Calcule cuántos gramos de Aluminio se producen en 12 hs de electrólisis de AlCl_3 fundido si la corriente es de 10 A