

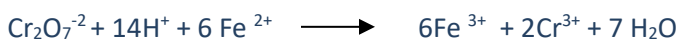
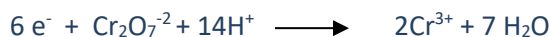
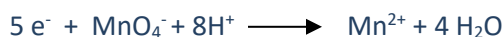
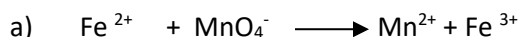
# QUÍMICA

## TP N° 11:

### Electroquímica

#### ELECTROQUIMICA

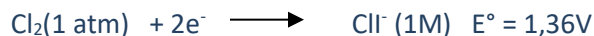
##### 1. Reacción redox en medio ácido



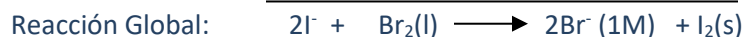
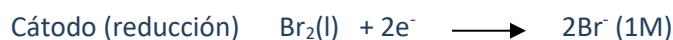
##### 2. Potenciales estándar del electrodo (ver tabla 19.1)

a) Predecir lo que sucederá si se añade bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) a una disolución que contenga  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaI}$  a  $25^\circ\text{C}$ . 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  $\text{Br}_2$  oxidará al yoduro pero no al cloruro. La reacción redox que ocurrirá será la siguiente:



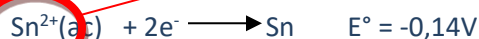
b) ¿El Sn puede reducir al  $\text{Zn}^{2+}$  (ac) en condiciones estándar? ¿Por qué?

# QUÍMICA

## TP N° 11:

### Electroquímica

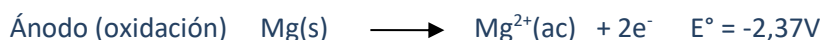
Para predecir que llevará a cabo, se aplican los potenciales estándar de reducción de las siguientes semirreacciones:



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

reacción redox se deben comparar los

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



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

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

## Electroquímica

3.  
de las  
redox

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

**Espontaneidad  
reacciones**

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

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

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  $E^{\circ}_{\text{celda}}$  con la constante de equilibrio despejamos:

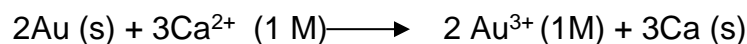
$$\ln K = \frac{n E^{\circ}_{\text{celda}}}{0,0257 \text{ V}} \quad \text{donde } n \text{ representa la cantidad de electrones intercambiados en la reacción global}$$

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

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

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

b) Encuentre el cambio de energía libre ( $\Delta G^{\circ}$ ) 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  $\Delta G = -nF(E_{\text{celda}})$

# QUÍMICA

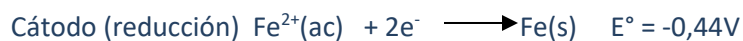
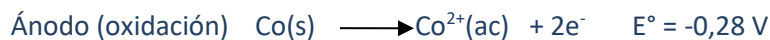
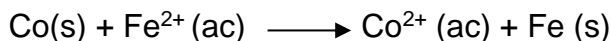
## TP N° 11:

$E = E^\circ -$   
(ecuación de

## Electroquímica

0,0257 V (ln Q)/ n  
Nernst a 25 °C)

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



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

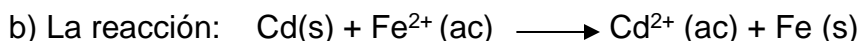
$$E^\circ_{celda} = -0,16V$$

De acuerdo con la ecuación de Nernst:

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

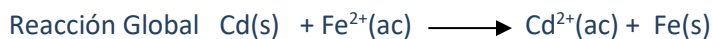
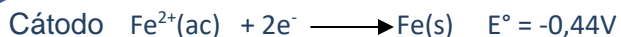
$$E = -0,16V + 0,019V$$

$$E = -0,14V$$



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

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



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

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

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

$$E = -0,04V + 0,053V$$

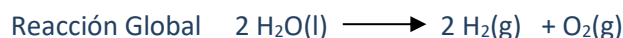
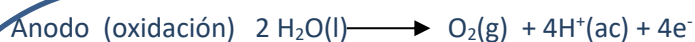
$$E = 0,013V$$

5. Electrólisis  $PV = nRT$  ( $R = 0,082$  lt.atm / mol °k) ( $1C = 1A.s$ )

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

## Electroquímica

corriente de 1,26  
través de una  
electrolítica que  
disolución de



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  $\text{e}^-$  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  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  se comporta como un gas ideal:

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

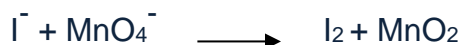
# QUÍMICA

## TP N° 11:

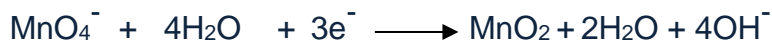
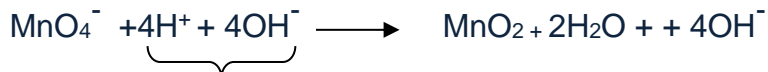
### Electroquímica

#### Ejercicios complementarios:

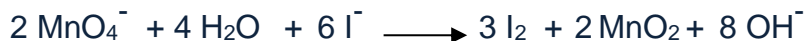
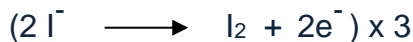
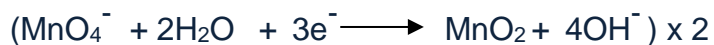
1. Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ión yoduro ( $I^-$ ) por el ión permanganato ( $MnO_4^-$ ) en una solución básica para formar yodo molecular ( $I_2$ ) y óxido de manganeso (IV) ( $MnO_2$ ).



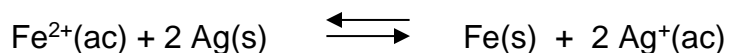
Aplicamos el método ión electron en medio básico:



Obtenemos la reacción global:



2. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a  $25^\circ C$ :



De acuerdo a cómo está escrita la reacción:



# QUÍMICA

## TP N° 11:

### Electroquímica

Reacción  
 $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$

Global  $2\text{Ag}(\text{s}) +$   
 $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{ac})$

$E^\circ_{\text{celda}} = -$

$0,44\text{V} - (+0,8\text{V})$

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

A partir de la expresión que relaciona  $E^\circ_{\text{celda}}$  con la constante de equilibrio despejamos:

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

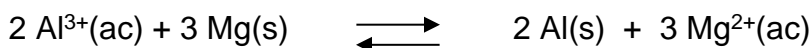
donde n representa la cantidad de electrones intercambiados en la reacción global

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

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

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

3. Encuentre el cambio de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) para la siguiente reacción a  $25^\circ\text{C}$ :



Ánodo (oxidación)  $\text{Mg}(\text{s}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \times 3 \quad E^\circ = -2,37 \text{ V}$

Cátodo (reducción)  $\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s}) \times 2 \quad E^\circ = -1,66\text{V}$

Reacción Global  $3 \text{Mg}(\text{s}) + 2\text{Al}^{3+}(\text{ac}) \longrightarrow 3 \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Al}(\text{s})$

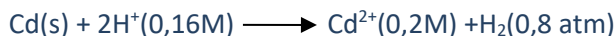
$E^\circ_{\text{celda}} = -1,66\text{V} - (-2,37\text{V})$

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

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  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$  y una semicelda de  $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}^+$ , si  $[\text{Cd}^{2+}] = 0,2 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,16\text{M}$  y  $P_{\text{H}_2} = 0,8 \text{ atm}$ ?



$$E = E^\circ - \frac{0,0257\text{V}}{n} \ln Q$$

$$E = 0,4\text{V} - \frac{0,0257\text{V}}{2} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}][P_{\text{H}_2}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = 0,4\text{V} - \frac{0,0257\text{V}}{2} \ln \frac{(0,2)(0,8)}{(0,16)^2}$$

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

# QUÍMICA

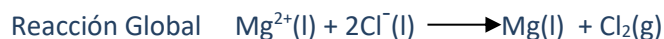
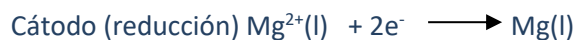
## TP N° 11:

5. Se hace corriente  
través de una  
que contiene

## Electroquímica

pasar una  
constante a  
celda electrolítica  
MgCl<sub>2</sub> fundido

durante 18 horas. Si se obtienen 4,8 x 10<sup>5</sup> g de Cl<sub>2</sub> ¿Cuál es la corriente en amperes?

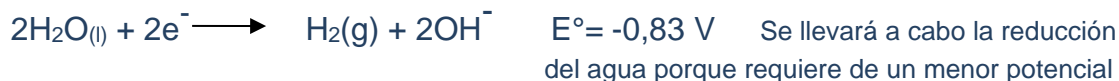


$$4,8 \times 10^5 \text{ g Cl}_2 = ?C \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} \times \frac{70,9 \text{ g}}{1 \text{ mol Cl}_2} \quad C = 1,3 \times 10^9 \text{ Coulomb}$$

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

6. Se electroliza una solución acuosa de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. ¿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:

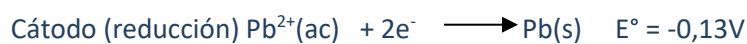


Puesto que el ión nitrato no es oxidable porque el nitrógeno se encuentra en su mayor estado de oxidación (5+)

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)  $\Delta G^\circ$  en kJ    b) Kc a 25°C

a)





# QUÍMICA

## TP N° 11:

$E^\circ_{\text{celda}} = -$   
 $E^\circ_{\text{celda}}$

## Electroquímica

$0,13V - (-2,37V)$   
 $= 2,24V$

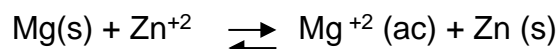
De acuerdo con la ecuación:  $\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{\text{celda}}$

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

b)

$$\ln K = \frac{n E^\circ_{\text{celda}}}{0,0257 \text{ V}} \quad \ln K = \frac{2 \times 2,24V}{0,0257 \text{ V}} \quad \ln K = 174,32 \quad \boxed{K = 5,08 \times 10^{75}}$$

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



Ánodo (oxidación)  $\text{Mg(s)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \quad E^\circ = -2,37 \text{ V}$

Cátodo (reducción)  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn(s)} \quad E^\circ = -0,76V$

Reacción Global  $\text{Mg(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{Zn(s)}$

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

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

$$\ln K = \frac{n E^\circ_{\text{celda}}}{0,0257 \text{ V}} \quad \ln K = \frac{2 \times 1,61 \text{ V}}{0,0257 \text{ V}} \quad \ln K = 125,29 \quad \boxed{K = 2,59 \times 10^{54}}$$

# QUÍMICA

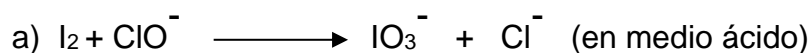
## TP N° 11:

### Electroquímica

#### Ejercicios Propuestos

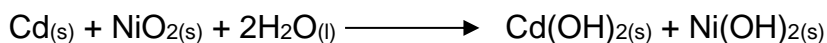
##### Balanceo de ecuaciones redox

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

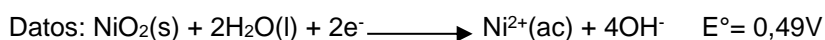


##### Potenciales estándar de electrodo

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.



## Electroquímica

3. Indique qué llevarán a cabo limaduras de recipiente que  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , todos en concentraciones 1M.

reacciones se si se agregan hierro a un contiene  $\text{Fe}^{2+}$ ,

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

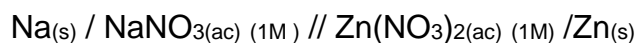
5. ¿Cuál de los siguientes metales: Na, Al, Cu, Au tiene la capacidad de reaccionar con una solución 1M de HCl y generar  $\text{H}_2$ ?

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

a) Calcular la fem estándar de esta celda electroquímica a  $25^\circ\text{C}$

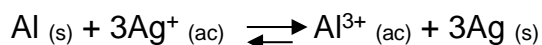
b) Dibujar el diagrama de celda

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

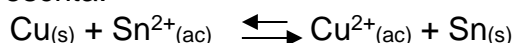


### Espontaneidad de las reacciones redox

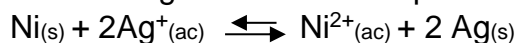
1. Tomando como datos los potenciales estándar de reducción de la tabla 19.1 del libro Química de R. Chang. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a  $25^\circ\text{C}$



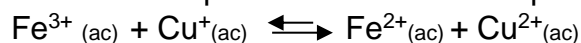
2. Prediga si la siguiente reacción será espontánea en condiciones estándar tal como está escrita:



3. Calcule el  $\Delta G^0$  de la siguiente reacción que se lleva a cabo a  $25^\circ\text{C}$ :



4. Calcule la constante de equilibrio de la reacción que se lleva a cabo a  $25^\circ\text{C}$ :



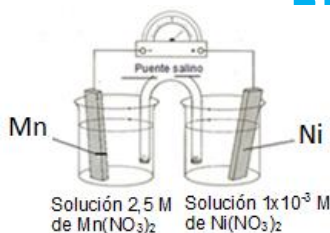
### Efecto de la concentración en la fem de la celda

# QUÍMICA

## TP N° 11:

### Electroquímica

5. Dada la

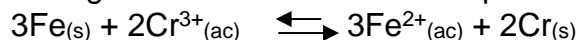


- b) Calcule el potencial de celda  
c) Calcule  $\Delta G$  de la celda

celda a  $25^\circ\text{C}$ :

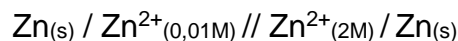
a) Escriba el diagrama de celda

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



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

7. Calcule el potencial de la siguiente celda de concentración que se encuentra a  $25^\circ\text{C}$ :



### Electrólisis

8. a) ¿Cuántos segundos se requieren para producir mediante la electrólisis del agua 5L de  $\text{H}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1atm si se hace circular una corriente de 1,5 A?  
b) ¿Cuántos gramos de  $\text{O}_2$  se producen al mismo tiempo?
9. Calcule cuántos gramos de Aluminio se producen en 12 hs de electrólisis de  $\text{AlCl}_3$  fundido si la corriente es de 10 A