

## **7. «Introducción a la electroquímica»**

- 7.1 Los conceptos en las reacciones de redox: oxidación, reducción, oxidante y reductor.
  - 7.1.1 Concepto de par redox y de número de oxidación.
- 7.2 Las reacciones de oxidación-reducción: agentes oxidante y reductor.
  - 7.2.1 Ajuste de reacciones redox por el método ion-electrón: en medio ácido y en medio básico.
- 7.3 Titulaciones o valoraciones redox. Masa equivalente de una sustancia, o *equivalente químico*.
  - 7.3.1 Ejemplo práctico de volumetría redox del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el KMnO<sub>4</sub>.
- 7.4 Pilas electroquímicas o células electroquímicas: galvánicas y electrolíticas.
- 7.5 Células galvánicas. Ánodo y cátodo. Potencial de la célula. Ejemplos de células galvánicas.
  - 7.5.1 Electroquímica y termoquímica. Ejemplo de la pila Daniell.
  - 7.5.2 Potencial de electrodo estándar. El electrodo de hidrógeno o de referencia.
  - 7.5.3 Medida de potencial de electrodo estándar y de célula.
  - 7.5.4 Potenciales de oxidación-reducción.
  - 7.5.5 Tabla de potenciales de reducción estándar. Fuerza oxidante y reductora.
  - 7.5.6 La ecuación de Nernst. Potenciales no estándar. Ejemplos.
  - 7.5.7 Potencial de célula y constante de equilibrio. Ejemplos.
- 7.6 Células electrolíticas: electrólisis. Características de la célula electrolítica.
  - 7.6.1 Leyes de Faraday de la electrólisis.
- 7.7 Aplicaciones de las células galvánicas: baterías primarias o desechables y baterías secundarias o recargables. Células de combustible
- 7.8 Cuestiones y problemas

### **7.1 Los conceptos en las reacciones de redox: oxidación, reducción, oxidante y reductor.-**

Concepto clásico de oxidación-reducción: *oxidación es la combinación de una sustancia con el oxígeno y reducción el proceso inverso, la pérdida de oxígeno.*

Por ejemplo, el magnesio se oxida y el óxido de cinc se reduce, o se dice que el magnesio se ha oxidado y el óxido de cinc se ha reducido (pérdida de peso aparente en la reducción).

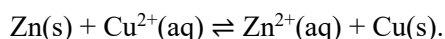
**Oxidación:**  $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgO(s)}$ . **Reducción:**  $\text{ZnO(s)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + \text{CO(g)}$ .

Concepto electrónico de oxidación-reducción: El concepto se amplió debido a que muchos elementos no metálicos producen reacciones que son análogas a la del oxígeno. Así, el Mg reacciona con el cloro y se producen iones magnesio (II) de la misma forma que cuando reacciona con el oxígeno:  $\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2$ .

Por lo que el resultado de las dos reacciones, la del magnesio con el oxígeno y la del magnesio con el cloro, *el Mg pierde electrones y tanto el O como el Cl los ganan:*

**Oxidación:**  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ . **Reducción:**  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ;  $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$

Otro ejemplo de reacción de oxidación-reducción, pero que transcurre en disolución acuosa, es la de la sal sulfato de cobre (II) con el cinc:  $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ . Como las sales disueltas en agua se encuentran disociadas en sus iones la reacción iónica será:



En la reacción anterior los iones  $\text{Cu}^{2+}$  ganan electrones y se transforman en Cu (cobre metálico), y el Zn (cinc metálico) pierde electrones y se transforma en iones  $\text{Zn}^{2+}$ . La reacción se puede dividir en dos semirreacciones:

**Oxidación:**  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ . **Reducción:**  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ .

Por lo que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  ganan electrones y el Zn (cinc metálico) los pierde. Luego los iones  $\text{Cu}^{2+}$  oxidan al Zn. Por tanto, el concepto **electrónico** de oxidación y reducción:

1. *La oxidación de una sustancia equivale a la pérdida de electrones y la reducción de una sustancia equivale a la ganancia de electrones.*
2. *El oxidante es la sustancia que gana electrones y se reduce. El reductor es la sustancia que pierde electrones y se oxida.*

### **7.1.1 Concepto de par redox y de número de oxidación**

«Se llama par redox los estados oxidado, de menos electrones, y reducido de cada sustancia que toma parte en una semirreacción redox. Una semirreacción redox se escribe convencionalmente como una reducción».

La **notación convencional** de un par redox se hace escribiendo en primer lugar la especie oxidada y después de una raya inclinada la especie reducida (oxidada/reducida), ya que si una especie química gana electrones se transforma en una especie reducida. Ejemplos de tres pares redox:

1. Par redox ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) y semirreacción de reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
2. Par redox ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ) y semirreacción de reducción:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$
3. Par redox ( $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ) y semirreacción de reducción:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

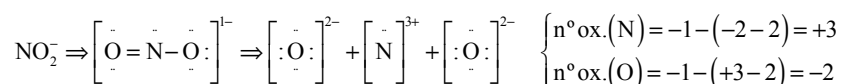
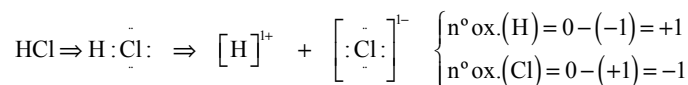
En muchas reacciones químicas, en la que participan **compuestos covalentes**, es difícil saber si hay pérdida y ganancia neta de electrones. Por ejemplo, en la reacción entre el silicio y el cloro se forma tetracloruro de silicio:  $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SiCl}_4$ .

El tetracloruro de silicio, **SiCl<sub>4</sub>**, es un compuesto covalente con geometría tetraédrica en el que el Si está en el centro del tetraedro. En el **SiCl<sub>4</sub>** los enlaces del Si con los átomos de Cl son covalentes polares, ya que el Cl es más electronegativo y provoca un desplazamiento parcial de los electrones de enlace hacia él, pero la molécula es apolar. Por tanto, *en el proceso químico hay transferencia parcial de carga desde el Si al Cl* y para analizar el proceso utilizaremos el concepto “**número de oxidación**”.

**Concepto de número de oxidación:** «El número de oxidación es una **carga iónica efectiva** obtenida por exagerar el desplazamiento de los electrones en un enlace covalente y suponiendo que la transferencia es completa».

El número de oxidación de un átomo en una molécula se basa en un formalismo que fuerza a que los compuestos covalentes tengan carácter iónico completo y se puede definir como la carga que un átomo tendría si todos los enlaces que tiene se rompieran de tal forma que los enlazados o ligados se quedasen con una configuración de capa cerrada (última capa llena de electrones). El método de fragmentación para asignar los números de oxidación exagera el componente iónico del enlace e implica el concepto de rotura heterolítica del enlace A-X que supone que el par de electrones del enlace se transfiere al átomo más electronegativo, una excepción es para enlaces homonucleares en los que la rotura es hemolítica. **Por lo que** «el número de oxidación es la carga que permanece sobre un átomo cuando todos los átomos a los que está unido son arrancados heterolíticamente en su forma de capa cerrada (última capa llena de electrones), con los electrones transferidos al átomo más electronegativo del enlace; los enlaces homonucleares no contribuyen al número de oxidación.»

*Número de oxidación = carga sobre un compuesto - carga sobre los ligandos o enlazados*

**Ejemplos de determinación del número de oxidación:**

Hay que tener presente que el número de oxidación de los elementos químicos en los compuestos no tiene por qué ser siempre el mismo, y que el número de oxidación de un elemento químico, en un determinado compuesto, se asigna aplicando las reglas que vamos a ver posteriormente.

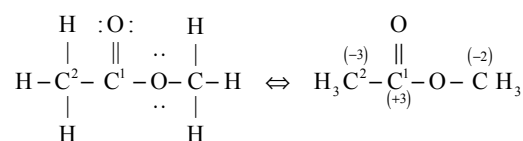
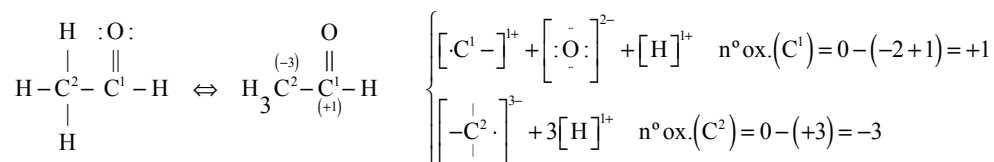
**Estado de oxidación:** «El estado de oxidación es una medida del grado de oxidación de un átomo en una sustancia. Se define como la carga que puede tener un átomo cuando los electrones se cuentan de acuerdo a un sistema de reglas acordados»: <http://www.iupac.org/goldbook/O04365.pdf>

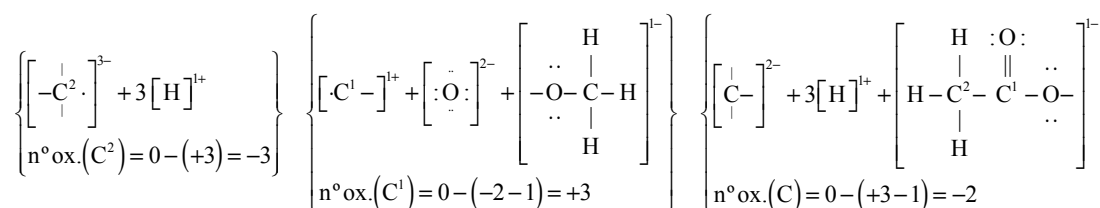
1. El estado de oxidación de un elemento libre (sin combinar) es cero.
2. Para un ion monoatómico el estado de oxidación es igual a la carga neta sobre el ion.
3. El hidrógeno tiene un estado de oxidación +1 y el oxígeno tiene un estado de oxidación -2. Excepciones son: cuando el hidrógeno tiene un estado de oxidación -1 en los hidruros de metales activos (LiH), y el oxígeno tiene un estado de oxidación de -1 en los peróxidos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), de -½ en los hiperóxidos (NaO<sub>2</sub>) o de -⅓ en los ozónidos (KO<sub>3</sub>).
4. La suma algebraica de los estados de oxidación de todos los átomos en una molécula neutra debe ser cero, mientras en los iones la suma algebraica de los estados de oxidación de los átomos constituyentes debe ser igual a la carga sobre el ion. Por ejemplo, los estados de oxidación del azufre en H<sub>2</sub>S, S<sub>8</sub> (azufre elemental), SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son, respectivamente: -2, 0, +4, +6 y +6. El estado de oxidación más alto de un átomo es su grado de oxidación mayor; el estado de oxidación más bajo es su grado de reducción mayor.

El número de oxidación del carbono en los compuestos formados por la unión de varios átomos de C se determina de la siguiente forma: el C es cero respecto a otro C, negativo respecto al H y positivo respecto a los grupos que contengan O y N. Así, el H tiene un número de oxidación +1, el O tiene -2 y en los peróxidos -1, el N tiene -3 en aminas y +3 en nitrocompuestos.

Podemos establecer una serie de reglas para escribir los números de oxidación para los átomos de carbono:

1ª) Para obtener el número de oxidación del átomo de carbono, restamos el número de enlaces al hidrógeno del número de enlaces al oxígeno. Esto significa que por ejemplo para el carbono carbonilo, que tiene un doble enlace C=O, debemos contar los dos enlaces. Así para el acetaldehído, el átomo de carbono carbonilo tiene un número de oxidación de +1, y el carbono metílico tiene un número de oxidación de -3. Es importante hacer notar que los dos carbonos metílicos en el acetato de metilo no tienen el mismo número de oxidación, uno es de -3 y el otro de -2.





2<sup>a</sup>) Los enlaces entre carbono y nitrógeno son tratados exactamente como enlaces entre carbono y oxígeno, ya que son más electronegativos que el carbono. En un enlace entre dos átomos de igual electronegatividad, como dos átomos de carbono, los electrones se considera que están compartidos por igual.

## 7.2 Las reacciones de oxidación-reducción: agentes oxidante y reductor

Una reacción química es de oxidación-reducción si algunos de **los elementos cambian su número de oxidación**. La oxidación debe ir acompañada de una reducción, ya que un ion o una molécula no pueden perder electrones sin que otra los gane, y el proceso global se llama reacción **redox**.

La ecuación química de una reacción redox se puede considerar, formalmente, como la suma de dos semirreacciones, la de oxidación y la de reducción. Por lo que el proceso global se divide en dos semirreacciones. Por ejemplo, en la reacción  $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgO(s)}$ , el Mg varía su estado de oxidación desde 0 hasta +2, y el Oxígeno lo hace desde 0 hasta -2. Las dos semirreacciones son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$ .

Semirreacción de reducción:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ .

Por tanto, se define que:

1. **Oxidación** es todo proceso que **aumente el número de oxidación** de un elemento.
2. **Reducción** es todo proceso que **disminuya el número de oxidación** de un elemento.

**Agente oxidante y reductor:** El agente **oxidante** es el que **causa la oxidación** y algún elemento que lo compone disminuye su número de oxidación. El **reductor** es la especie que **causa la reducción** y algún elemento que lo compone aumenta su número de oxidación.

Las características de los agentes oxidantes y de los agentes reductores son complementarias ya que el agente oxidante se reduce y el agente reductor se oxida. En principio, ninguna especie puede aceptar o dar electrones, pero si lo hace depende de otra especie que tome parte en la reacción.

Por ejemplo, sea la reacción  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ . El número de oxidación del N, en el  $\text{N}_2$ , es cero y en el  $\text{NH}_3$  es -3, luego se reduce desde 0 hasta -3 y es el agente oxidante. Sin embargo, el número de oxidación del H, en el  $\text{H}_2$ , es cero y en el  $\text{NH}_3$  es +1, luego se oxida desde 0 hasta +1 y es el agente reductor.

Sin embargo, en la reacción  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$ , el número de oxidación del N pasa de 0, en el  $\text{N}_2$ , a +2 en el NO, luego se oxida desde 0 hasta +2 y es el agente reductor. Y el número de oxidación del O pasa de 0, en el  $\text{O}_2$ , a -2 en el NO, luego se reduce desde 0 hasta -2 y es el agente oxidante.

En una reacción el  $\text{N}_2$  es el agente oxidante y en la otra el reductor, por lo que ser oxidante o reductor es relativo.

**Ejemplos para identificar los agentes oxidantes y reductores:**

1º) Reacción en una disolución acuosa de la sal sulfato de cobre (II) al introducir un trozo de cinc metálico:  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ .

El Zn aumenta su número de oxidación desde 0 a +2, luego se oxida y es el reductor. El ion  $\text{Cu}^{2+}$  disminuye su número de oxidación desde +2 a 0, luego se reduce y es el oxidante.

2º) Reacción al introducir un trozo de cobre metálico,  $\text{Cu(s)}$ , en las disoluciones acuosas siguientes:

- En ácido nítrico diluido:  $3 \text{Cu(s)} + 8 \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 3 \text{Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{NO(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}$ .
- En ácido nítrico concentrado:  $\text{Cu(s)} + 4 \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$
- En ácido sulfúrico concentrado:  $\text{Cu(s)} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

En las tres reacciones el Cu cambia su número de oxidación de 0 a +2, luego se oxida y es el agente reductor. En las dos primeras, el agente oxidante es el ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  ya que el elemento N se reduce; en la primera, el N reduce su número de oxidación de +5 ( $\text{HNO}_3$ ) a +2 ( $\text{NO}$ ), y en la segunda, el N reduce su número de oxidación de +5 ( $\text{HNO}_3$ ) a +4 ( $\text{NO}_2$ ). En la tercera, el agente oxidante es el ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ya que el S reduce su número de oxidación de +6 a +4 ( $\text{SO}_2$ ).

**7.2.1 Ajuste de reacciones redox por el método ion-electrón: en medio ácido y en medio básico**

El método ion-electrón considera a las especies iónicas tal como intervienen en la reacción, consiste en dividir la reacción global en dos semirreacciones, la de oxidación y la de reducción. La semirreacción de oxidación es la correspondiente a la pérdida de electrones y la semirreacción de reducción es la de ganancia de electrones.

**Ejemplo de ajuste de reacción redox en medio ácido:**  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

En la reacción el Mn cambia el número de oxidación de +7 a +2, se reduce, luego el anión permanganato es el oxidante. Por el contrario el S cambia el número de oxidación de +4 a +6, se oxida, luego el anión sulfito es el reductor.

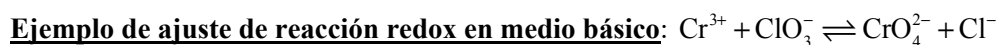
**Semirreacción de reducción:**  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

1. El Mn se reduce de  $N_{\text{oxi}} = +7$  hasta  $N_{\text{oxi}} = +2$  y gana  $5\text{e}^-$ :  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
2. El balance de carga en medio ácido con  $\text{H}^+$ :  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
3. El balance de masa con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

**Semirreacción de oxidación:**  $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$

1. El S se oxida de  $N_{\text{oxi}} = +4$  hasta  $N_{\text{oxi}} = +6$  y pierde  $2\text{e}^-$ :  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^-$
2. El balance de carga en medio ácido con  $\text{H}^+$ :  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$
3. El balance de masa con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$

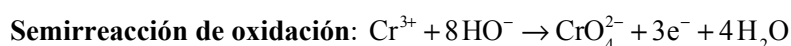
Para obtener la reacción completa sumamos las dos semirreacciones tomando en consideración que se han de ganar y perder el mismo número de electrones. Luego la de reducción la multiplicamos por dos y la de oxidación por cinco.



En la reacción el Cr cambia el número de oxidación de +3 a +6 y se oxida, luego el catión  $\text{Cr}^{3+}$  es el **reductor**. Por el contrario el Cl cambia el número de oxidación de +5 a -1 y se reduce, luego el anión  $\text{ClO}_3^{1-}$  es el oxidante.

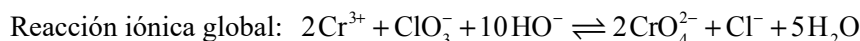


1. El Cl se reduce de  $N_{\text{oxi}} = +5$  hasta  $N_{\text{oxi}} = -1$  y gana  $6\text{e}^-$ :  $\text{ClO}_3^- + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$
2. El balance de carga en medio básico con  $\text{OH}^-$ :  $\text{ClO}_3^- + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{HO}^-$
3. El balance de masa con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{ClO}_3^- + 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{HO}^-$



1. El Cr se oxida de  $N_{\text{oxi}} = +3$  hasta  $N_{\text{oxi}} = +6$  y pierde  $3\text{e}^-$ :  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^-$
2. El balance de carga en medio básico con  $\text{OH}^-$ :  $\text{Cr}^{3+} + 8\text{HO}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^-$
3. El balance de masa con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Cr}^{3+} + 8\text{HO}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$

Para obtener la reacción completa sumamos las dos semirreacciones tomando en consideración que se han de ganar y perder el mismo número de electrones. Luego multiplicamos por dos la de oxidación.



### **7.3 Titulaciones redox. Masa equivalente de una sustancia, o equivalente químico.**

Esta técnica es muy utilizada para determinar la composición de una mezcla, la concentración de solutos, y las fórmulas químicas de compuestos. Se llama **titulación**, el análisis de la composición de una mezcla, por la medida del volumen de la disolución necesaria para reaccionar con un volumen dado de otra disolución. Se denomina **titulación redox** cuando una disolución contiene un agente reductor y la otra un agente oxidante.

En una **titulación**, queremos determinar la concentración de un soluto en una de las dos disoluciones.

#### **Ejecución de la titulación:**

1. La disolución de concentración conocida se coloca en la bureta y se llama titulante.
2. Un volumen determinado de la disolución de concentración desconocida se coloca, con una probeta, en el matraz erlenmeyer.
3. En la titulación vamos añadiendo lentamente la disolución titulante hasta que reacciona totalmente la que vamos a analizar.
4. El punto en el cual el volumen exactamente correcto de titulante ha sido añadido para completar la reacción se le llama punto de equivalencia de la titulación. Aunque el nombre punto estequiométrico es más apropiado.
5. En una titulación redox el punto estequiométrico ocurre cuando suficiente agente oxidante ha sido añadido para oxidar todo el agente reductor.

6. El punto estequiométrico se puede detectar mirando el cambio de color de una pequeña cantidad de un indicador redox, que es una sustancia que cambia de color cuando es convertida desde su estado oxidado a su estado reducido.

Un ejemplo de indicador redox es la ferroína, un compuesto complejo de Fe que cambia desde un color azul pálido en su forma oxidada a rojo en su forma reducida. Algunas veces el punto estequiométrico se puede detectar sin usar indicador, cuando las formas oxidadas y reducidas de los reactivos tienen colores diferentes.

**Ejemplo de titulación:** El ácido oxálico o ácido etanodioico (COOH-COOH) se oxida en medio ácido (HCl) a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) por los iones permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) que son de color púrpura y proceden de la disociación de la disolución acuosa de la sal permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), que se reducen a los iones Mn<sup>2+</sup>, de color rosa pálido.

Semirreacción de oxidación: COOH-COOH → 2CO<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> + 2H<sup>+</sup>.

Semirreacción de reducción: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 5e<sup>-</sup> + 8H<sup>+</sup> → Mn<sup>2+</sup> + 4H<sub>2</sub>O

Reacción iónica global: 5 COOH-COOH + 2 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 6 H<sup>+</sup> ⇌ 10 CO<sub>2</sub> + 2 Mn<sup>2+</sup> + 8 H<sub>2</sub>O

Reacción molecular: 5 COOH-COOH + 2 KMnO<sub>4</sub> + 6 HCl ⇌ 10 CO<sub>2</sub> + 2 MnCl<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O + 2 KCl

$$\boxed{\frac{-\Delta n_{\text{KMnO}_4}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{COOH-COOH}}}{5}} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot (-\Delta n_{\text{COOH-COOH}}) \\ c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot c_{\text{COOH-COOH}} \cdot V_{\text{COOH-COOH}} \end{cases}$$

La disolución se hará púrpura inmediatamente después de que se alcance el punto estequiométrico y un exceso de titulante permanganato se ha añadido.

**Concepto de masa equivalente de una sustancia, o *equivalente químico*, en una determinada reacción redox:** «La masa equivalente o equivalente químico de una especie en una determinada reacción redox es la cantidad en gramos que gana o pierde 1 mol de electrones».

$$\boxed{m_{\text{equivalente}} \equiv 1 \text{ mol e}^-}$$

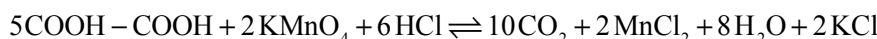
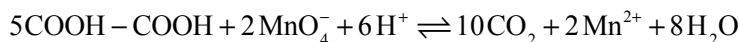
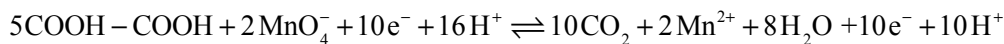
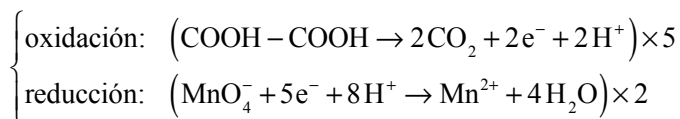
**Número de equivalentes:** El número de equivalentes (N<sub>eq</sub>) que hay en una masa determinada (m) de una sustancia depende de la reacción que vaya a tener lugar. Para una reacción redox determinada el número de equivalentes, de oxidante o de reductor, viene dado por:

$$\boxed{N_{\text{eq(oxidante)}} = \frac{m_{\text{oxidante}}}{m_{\text{eq(oxidante)}}}} \quad \boxed{N_{\text{eq(reductor)}} = \frac{m_{\text{reductor}}}{m_{\text{eq(reductor)}}}} \quad \boxed{N_{\text{eq(oxidante)}} = N_{\text{eq(reductor)}}}$$

En las reacciones de oxidación-reducción (redox) tenemos que **el oxidante gana el mismo número de electrones que pierde el reductor**, por lo que el número de equivalentes del oxidante y del reductor son los mismos:  $N_{\text{eq(oxidante)}} = N_{\text{eq(reductor)}}$

### **Ejemplos para calcular la masa equivalente en problemas**

1) Determine la masas equivalentes del COOH-COOH y del KMnO<sub>4</sub> cuando el primero se oxida a CO<sub>2</sub> y el otro se reduce a Mn<sup>2+</sup>, en presencia de HCl.



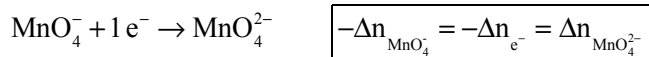
$$\frac{-\Delta n_{\text{COOH-COOH}}}{5} = \frac{-\Delta n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{e}^-}}{10} = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{10} = \frac{\Delta n_{\text{Mn}^{2+}}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{e}^-}}{10}$$

$$-\Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol e}^- \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = \frac{5}{10} \text{ mol C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \Rightarrow m_{\text{eq}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)} = \frac{5}{10} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 45 \text{ g C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \\ -\Delta n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{10} \text{ mol KMnO}_4 \Rightarrow m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{2}{10} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{KMnO}_4) = 31,6 \text{ g KMnO}_4 \end{array} \right.$$

$$\boxed{N_{\text{eq}(\text{COOH-COOH})} = N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} \Rightarrow \boxed{\frac{m_{\text{COOH-COOH}}}{m_{\text{eq}(\text{COOH-COOH})}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}}}$$

$$\frac{-\Delta n_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} \cdot \text{Pm}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)}{\frac{5}{10} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)} = \frac{-\Delta n_{\text{KMnO}_4} \cdot \text{Pm}(\text{KMnO}_4)}{\frac{2}{10} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{KMnO}_4)} \Rightarrow \boxed{\frac{-\Delta n_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2}}{5} = \frac{-\Delta n_{\text{KMnO}_4}}{2}}$$

2) Cálculo de la **masa equivalente del KMnO<sub>4</sub>** cuando se reduce a **K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>** en medio básico:



$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol e}^- \\ -\Delta n_{\text{MnO}_4^-} = -\Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol MnO}_4^- \end{array} \right\} m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = 1 \text{ mol} \times 158 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 158 \text{ g KMnO}_4$$

La masa equivalente del KMnO<sub>4</sub> depende de la reacción redox que tenga lugar, es decir, del cambio en el número de oxidación que experimente el elemento Mn.

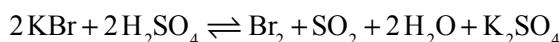
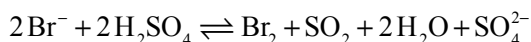
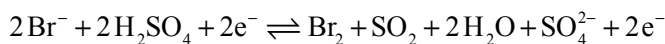
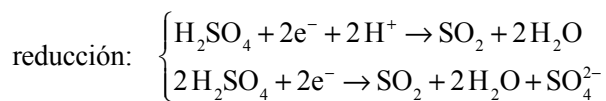
Por lo que la masa equivalente de una sustancia no es una constante como el peso atómico o el peso molecular, sino que depende de la reacción. Así la masa equivalente del Fe depende de si este se oxida de Fe<sup>2+</sup> o bien a Fe<sup>3+</sup>: a) Fe → Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>, la m<sub>eq</sub>(Fe) = 1/2 mol · Pa(Fe) = 1/2 × 55,8 g = 27,9 g Fe; b) Fe → Fe<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup>, la m<sub>eq</sub>(Fe) = 1/3 mol · Pa(Fe) = 1/3 × 55,8 g = 18,6 g Fe.

### Ejemplos de aplicación de la masa equivalente en problemas de reacción redox

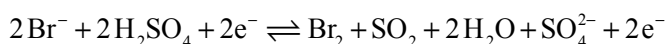
1º) El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el de bromuro de potasio para dar sulfato de potasio, dibromo líquido, dióxido de azufre y agua. Calcule: a) las masas equivalentes, para esta reacción, de las sustancias KBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>; b) el volumen en litros de SO<sub>2</sub>, medidos en C.N., que se obtendrán al tratar 68 g de KBr con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en exceso. Datos: (H) = 1; (S) = 32; (O) = 16; (K) = 39; (Br) = 80; V<sub>molar(CN)</sub> = 22,4 L/mol.

**Solución:** La reacción cualitativa es KBr + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ⇌ Br<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





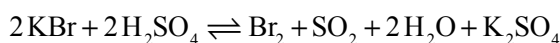
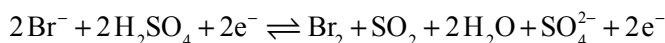
La masa equivalente del KBr, del Br<sub>2</sub>, del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y del SO<sub>2</sub>:



$$\frac{-\Delta n_{\text{Br}^-}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{Br}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{SO}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{e}^-}}{2}$$

$$\Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mole}^- \left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{Br}^-} = 1 \text{ mol Br}^- \\ -\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \\ \Delta n_{\text{Br}_2} = \frac{1}{2} \text{ mol Br}_2 \\ \Delta n_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2} \text{ mol SO}_2 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{eq}(\text{KBr})} = 1 \text{ mol} \times 119 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 119 \text{ g KBr} \\ m_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1 \text{ mol} \times \text{Pm}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ m_{\text{eq}(\text{Br}_2)} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times 160 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 80 \text{ g Br}_2 \\ m_{\text{eq}(\text{SO}_2)} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times \text{Pm}_{(\text{SO}_2)} = 32 \text{ g SO}_2 \end{array} \right.$$

Relación entre los equivalentes y los moles de todas las especies:



$$\boxed{N_{\text{eq}(\text{KBr})} = N_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = N_{\text{eq}(\text{Br}_2)} = N_{\text{eq}(\text{SO}_2)}}$$

$$\frac{m_{\text{KBr}}}{m_{\text{eq}(\text{KBr})}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)}} = \frac{m_{\text{Br}_2}}{m_{\text{eq}(\text{Br}_2)}} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{SO}_2)}}$$

$$\frac{-\Delta n_{\text{KBr}} \cdot \text{Pm}(\text{KBr})}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{KBr})} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{Pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{\Delta n_{\text{Br}_2} \cdot \text{Pm}(\text{Br}_2)}{\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{Br}_2)} = \frac{\Delta n_{\text{SO}_2} \cdot \text{Pm}(\text{SO}_2)}{\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{SO}_2)}$$

$$\frac{-\Delta n_{\text{KBr}}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{Br}_2}}{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta n_{\text{SO}_2}}{\frac{1}{2}} \Rightarrow \boxed{\frac{-\Delta n_{\text{KBr}}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{Br}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{SO}_2}}{1}}$$

Cálculo del volumen de SO<sub>2</sub>:

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{SO}_2)} = N_{\text{eq}(\text{KBr})} \\ \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{SO}_2)}} = \frac{m_{\text{KBr}}}{m_{\text{eq}(\text{KBr})}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{KBr}}}{m_{\text{eq}(\text{KBr})}} \cdot m_{\text{eq}(\text{SO}_2)} = \frac{68 \text{ g KBr}}{119 \text{ g KBr}} \times 32 \text{ g SO}_2 = 18,3 \text{ g SO}_2 \\ n_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{\text{Pm}(\text{SO}_2)} = \frac{18,3 \text{ g}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,2860 \text{ mol SO}_2 \end{array} \right.$$

$$V_{\text{SO}_2} = n V_{\text{molar}} = 0,2860 \text{ mol SO}_2 \times 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol SO}_2} = 6,4064 \text{ L}$$

2º) El cobre reacciona con el ácido nítrico y se obtiene nitrato de cobre(II), dióxido de nitrógeno y agua. Determine las masas equivalentes del Cu y del HNO<sub>3</sub>.

**Solución:** Reacción cualitativa  $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

El Cu se oxida con el HNO<sub>3</sub>, que reacciona como oxidante y como ácido.

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

oxidación:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

reducción:  $\begin{cases} \text{HNO}_3 + 1\text{e}^- + 1\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + 1\text{H}_2\text{O} \\ (2\text{HNO}_3 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-) \times 2 \end{cases}$

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{e}^-$

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{e}^-$

$$\frac{-\Delta n_{\text{Cu}}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{HNO}_3}}{4} = \frac{-\Delta n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{Cu}^{2+}}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{NO}_2}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{e}^-}}{2}$$

$$\Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mole}^- \left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} \text{ mol Cu} \\ -\Delta n_{\text{HNO}_3} = 2 \text{ mol HNO}_3 \\ \Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{2} \text{ mol Cu}^{2+} \\ \Delta n_{\text{NO}_2} = 1 \text{ mol NO}_2 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{eq}(\text{Cu})} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times 63,546 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 31,773 \text{ g Cu} \\ m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = 2 \text{ mol} \times 63 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 126 \text{ g HNO}_3 \\ m_{\text{eq}(\text{Cu}^{2+})} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times 63,546 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 31,773 \text{ g Cu}^{2+} \\ m_{\text{eq}(\text{NO}_2)} = 1 \text{ mol} \times 46 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 46 \text{ g NO}_2 \end{array} \right.$$

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{e}^-$

$$\boxed{N_{\text{eq}(\text{Cu})} = N_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = N_{\text{eq}(\text{Cu}^{2+})} = N_{\text{eq}(\text{NO}_2)}}$$

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{eq}(\text{Cu})}} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)}} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{m_{\text{eq}(\text{Cu}^{2+})}} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{NO}_2)}}$$

$$\frac{-\Delta n_{\text{Cu}} \cdot \text{Pa}(\text{Cu})}{\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{Pa}(\text{Cu})} = \frac{-\Delta n_{\text{HNO}_3} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)}{2 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)} = \frac{\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \text{Pa}(\text{Cu}^{2+})}{\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{Pa}(\text{Cu}^{2+})} = \frac{\Delta n_{\text{NO}_2} \cdot \text{Pm}(\text{NO}_2)}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{NO}_2)}$$

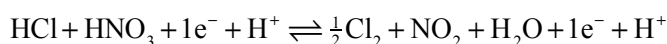
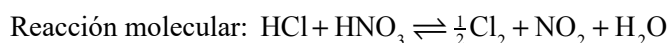
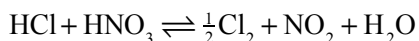
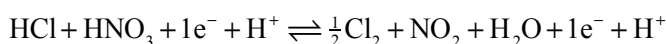
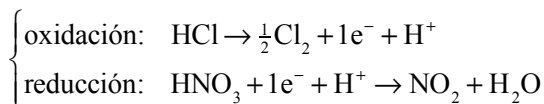
$$\frac{-\Delta n_{\text{Cu}}}{\frac{1}{2}} = \frac{-\Delta n_{\text{HNO}_3}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{Cu}^{2+}}}{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta n_{\text{NO}_2}}{1} \Rightarrow \boxed{\frac{-\Delta n_{\text{Cu}}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{HNO}_3}}{4} = \frac{\Delta n_{\text{Cu}^{2+}}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{NO}_2}}{2}}$$

3º) El gas cloro se puede obtener por reacción de ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose simultáneamente dióxido de nitrógeno y agua. a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método ion-electrón. b) Calcule el volumen de cloro obtenido, a 17°C y 720 mm de mercurio, cuando reaccionan 100 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0'5 M con ácido nítrico en exceso. c) Calcule la cantidad de sustancia de HNO<sub>3</sub> que habrá reaccionado. Dato: R = 0,082 atm·L/(mol·K). [a) 2 HCl + 2 HNO<sub>3</sub> ⇌ Cl<sub>2</sub> + 2 NO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O; b) 0,627 L; c) 0,05 mol]

**Respuesta:**



Reacción iónica global y molecular ajustada:



$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{eq}(\text{HCl})} = 1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \\ m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = 1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g} \\ m_{\text{eq}(\text{Cl}_2)} = \frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{Cl}_2) = 35,5 \text{ g} \\ m_{\text{eq}(\text{NO}_2)} = 1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{NO}_2) = 46 \text{ g} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{HCl})} = N_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = N_{\text{eq}(\text{Cl}_2)} = N_{\text{eq}(\text{NO}_2)} \\ \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{eq}(\text{HCl})}} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)}} = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{Cl}_2)}} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{NO}_2)}} \end{array} \right.$$

$$\frac{-\Delta n_{\text{HCl}} \cdot \text{Pm}(\text{HCl})}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{HCl})} = \frac{-\Delta n_{\text{HNO}_3} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}_2} \cdot \text{Pm}(\text{Cl}_2)}{\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{Cl}_2)} = \frac{\Delta n_{\text{NO}_2} \cdot \text{Pm}(\text{NO}_2)}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{NO}_2)}$$

$$\boxed{\frac{-\Delta n_{\text{HCl}}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{HNO}_3}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}_2}}{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta n_{\text{NO}_2}}{1}}$$

$$N_{\text{eq}(\text{HCl})} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{eq}(\text{HCl})}} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot \text{Pm}(\text{HCl})}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{HCl})} = \frac{n_{\text{HCl}}}{1 \text{ mol}} = \frac{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,100 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 0,05$$

$$N_{\text{eq}(\text{Cl}_2)} = 0,05 = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{Cl}_2)}} = \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot \text{Pm}(\text{Cl}_2)}{\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{Cl}_2)} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{\frac{1}{2} \text{ mol}} = N_{\text{eq}(\text{HCl})}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 0,025 \text{ mol} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{p} = \frac{0,025 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 290 \text{ K}}{720 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 0,627 \text{ L}$$

$$N_{\text{eq}(\text{HCl})} = 0,05 = N_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)}} = \frac{n_{\text{HNO}_3} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)}{1 \text{ mol} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{1 \text{ mol}} \Rightarrow n_{\text{HNO}_3} = 0,05 \text{ mol}$$

### 7.3.1 Ejemplo práctico de volumetría redox del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el KMnO<sub>4</sub>.

El **Objetivo** de la práctica es determinar la concentración de una disolución de agua oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Material a utilizar: bureta, vaso, agitador y matraz erlenmeyer. Preparamos una disolución de permanganato de potasio de concentración 0,020 M para utilizar en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), por lo que en este medio el par redox en su forma oxidada y reducida será MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>.

Las disoluciones de agua oxigenada suelen ser al 3% en peso. Tomamos 10 cm<sup>3</sup> de la disolución problema de agua oxigenada, se diluyen con agua destilada hasta 100 cm<sup>3</sup>. De estos 100 cm<sup>3</sup> tomamos

10 cm<sup>3</sup> y le añadimos diez gotas de ácido sulfúrico concentrado para realizar la volumetría redox.  
**Cálculos a realizar:**

Reacción química:  $a \text{KMnO}_4 + b \text{H}_2\text{O}_2 + c \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons d \text{MnSO}_4 + e \text{H}_2\text{O} + f \text{O}_2 + g \text{K}_2\text{SO}_4$ . En la reacción intervienen 5 elementos químicos (K,Mn,O,H,S) por lo que tendremos 5 ecuaciones, pero hay 7 coeficientes estequiométricos (a,b,c,d,e,f,g) a determinar, lo que supone que no puede ser totalmente resuelta por la técnica algebraica. Se ajusta por el método ion-electrón:

Semirreacción de oxidación:  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2 \text{H}^+$

Semirreacción de reducción:  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global:  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$

Reacción molecular:  $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{MnSO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$

Estequiometría de la reacción:

$$\frac{-\Delta n_{\text{KMnO}_4}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \times (-\Delta n_{\text{KMnO}_4}) \\ c_{\text{H}_2\text{O}_2} V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \times c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \end{array} \right\} \Rightarrow c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \cdot \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Otra forma, utilizando el concepto de equivalente químico:

$$\boxed{N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = N_{\text{eq}(\text{H}_2\text{O}_2)}} \Rightarrow \boxed{\frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m_{\text{eq}(\text{H}_2\text{O}_2)}}}$$

$$\frac{-\Delta n_{\text{KMnO}_4} \cdot \text{Pm}(\text{KMnO}_4)}{\frac{1}{5} \text{mol} \cdot \text{Pm}(\text{KMnO}_4)} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Pm}(\text{H}_2\text{O}_2)}{\frac{1}{2} \text{mol} \cdot \text{Pm}(\text{H}_2\text{O}_2)} \Rightarrow \boxed{\frac{-\Delta n_{\text{KMnO}_4}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5}}$$

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2} V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \Rightarrow c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

## **7.4 Pilas electroquímicas o células electroquímicas: galvánicas y electrolíticas**

«Una célula electroquímica consiste en dos conductores metálicos llamados electrodos en contacto con un medio eléctricamente conductor llamado electrolito».

Cuando un ion o molécula toma contacto con un electrodo y es oxidado, pierde electrones en la interfase electrodo-disolución y van hacia el interior del electrodo. Estos electrones, que viajan a través de un circuito externo hasta el otro electrodo, donde otras especies, en forma de iones o moléculas se reducen: estas especies aceptan electrones del electrodo en la interfase electrodo-disolución.

**El electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo y el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo.**

Los electrodos y el alambre metálico externo, que están unidos, conducen la corriente eléctrica por **conducción metálica**. La neutralidad eléctrica se mantiene en el alambre externo, así, por cada electrón que entra en el alambre metálico, procedente de un electrodo (el ánodo), otro electrón sale del alambre metálico hacia el otro electrodo (el cátodo). Los electrodos pueden ser químicamente

inertes, como el platino o el grafito, o activamente implicados en las reacciones en la interfase electrodo-disolución.

La disolución conduce la corriente eléctrica por el proceso de **conducción iónica**. Los cationes y los aniones se mueven de un electrodo a otro. Los cationes viajan hacia el cátodo y los aniones viajan hacia el ánodo. Si un catión se forma como resultado de la pérdida de un electrón en el ánodo, entonces un ion negativo emigra hacia el ánodo o un ion positivo emigra alejándose desde el ánodo hacia el cátodo. Similarmente, si un ion negativo (o un ion menos positivo) se forma como resultado de ganar un electrón en el cátodo, entonces un ion positivo emigra hacia el cátodo o un ion negativo se mueve desde el cátodo.

Por tanto, **en todas las células electroquímicas**

- Los electrones fluyen en el circuito externo desde el electrodo ánodo, donde ocurre la oxidación, hasta el cátodo, donde ocurre la reducción.
- La oxidación, que ocurre en el ánodo, hace que dentro de la célula los aniones fluyan hacia el ánodo.
- La reducción, que ocurre en el cátodo, hace que dentro de la célula los cationes fluyan hacia el cátodo.

### **Tipos de células electroquímicas:**

1. **Célula galvánica**, es una célula electroquímica en la que una reacción química espontánea se usa para generar una corriente eléctrica. Su nombre procede del fisiólogo italiano Luigi Galvani quien fue el primero en observar el efecto de la electricidad sobre un músculo vivo. Son aplicaciones de las células galvánicas todas las baterías o pilas de uso diario.
2. **Célula electrolítica**, es una célula en la que se utiliza la corriente eléctrica para realizar un trabajo eléctrico sobre una reacción química no espontánea. Son aplicaciones de las células electrolíticas la preparación industrial de elementos químicos como el hidrógeno, el aluminio y el refinado del cobre.

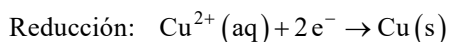
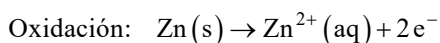
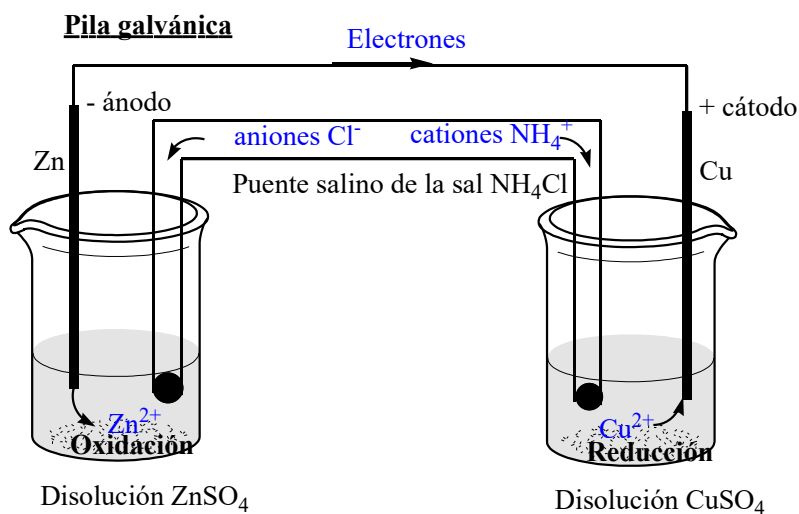
### **7.5 Células galvánicas. Ánodo y cátodo. Potencial de la célula. Ejemplos de células galvánicas**

Cuando una lámina de cinc (Zn) se sumerge en una disolución acuosa de sulfato de cobre (II), parte del cinc reacciona y se observa que:

- La disolución de  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  que es de color azul, va perdiendo el color azul intenso, propio de los iones  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  en agua, y al mismo tiempo, en la lámina de cinc se va depositando cobre metálico.
- Al cabo de un tiempo, parte de la lámina de cinc se ha disuelto y en la disolución, de sulfato de cobre (II), y aparecen iones cinc,  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ .
- La reacción que tiene lugar entre el ion cobre(II), en la disolución acuosa, y la lámina metálica de cinc se representa por:  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ .
- La reacción global:  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ .

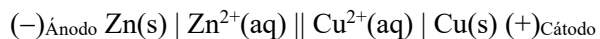
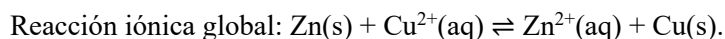
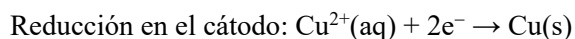
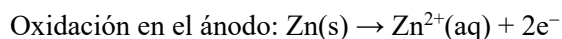
Esta reacción se produce espontáneamente porque el cinc tiene tendencia a pasar a la disolución en forma de iones cinc. Cada ion cinc que sale de la lámina deja en ella sus dos electrones que instantáneamente los toma un ion cobre (II) de la disolución, que se transforma en cobre metálico y se queda recubriendo la lámina. Es importante resaltar que los electrones no abandonan la lámina metálica de cinc y que los iones sulfato, que se encuentran en la disolución, no se alteran. Una **pila galvánica** se construye partiendo de este hecho experimental, pero **forzando a los electrones a pasar**

por un circuito eléctrico externo. Esto se consigue, en la experiencia, separando físicamente los dos procesos de la reacción, de tal forma que tengan lugar en sitios distintos.



La separación, se puede realizar mediante un tabique poroso (porcelana) o bien en dos recipientes distintos, unidos por un puente salino. La primera célula galvánica conocida como **célula Daniell** (1836) está formada por:

- Un electrodo de  $\text{Cu(s)}$  dentro de una disolución de  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ .
- Un electrodo de  $\text{Zn(s)}$  dentro de una disolución de  $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$  sulfato de cinc, que se encuentra en un recipiente poroso que está en el interior de la disolución de sulfato de cobre(II).



Una célula Daniell es un caso específico de una célula galvánica. En general, una célula galvánica está formada por un recipiente con dos electrodos y lleno con un electrolito. Los electrodos son metales, aunque a veces se utiliza el grafito. El electrolito suele ser una disolución acuosa de iones, pero puede ser una sal fundida o un sólido.

Los dos electrodos, ocasionalmente, comparten el mismo electrolito en algunas células, pero más frecuentemente se sitúan en electrolitos diferentes, cada uno en un compartimento distinto. El compartimento está unido por un puente salino, que es un tubo que contiene una sal concentrada de iones que no interfieran con los del electrolito, es decir, que sean inertes (nitrato de potasio o cloruro de potasio). Los iones del puente salino viajan entre los dos compartimentos y cierran el circuito.

En la pila Daniell **la fuente de electrones es la oxidación** de cinc en el compartimento del **ánodo**:  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ . Los electrones, se desplazan a través del alambre, y son utilizados en el otro compartimento, llamado **cátodo**, para la **reducción**:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ .

Como los electrones salen de la célula por el **ánodo**, se define como el terminal **negativo** de la célula galvánica. Los electrones entran en la célula por el **cátodo** después de pasar a través del circuito externo, así que este electrodo es definido como el terminal **positivo**. Esta convención de signos se utiliza en las baterías.

**Diagrama** de la célula Daniell:  $(-)\text{Ánodo Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)} (+)\text{Cátodo}$

La barra vertical representa la separación entre el metal y la disolución. La doble barra vertical la separación entre el compartimento del ánodo y el del cátodo, representando el puente salino (o el vaso poroso).

El diagrama de una célula galvánica se escribe siempre con el electrodo positivo (el cátodo, la puerta de entrada de los electrones en el interior de la célula) en la parte derecha. Por tanto, los electrones siempre fluyen a través del circuito externo desde el electrodo situado a la izquierda al electrodo situado sobre la derecha (en la dirección que normalmente leemos). La dirección espontánea de la reacción de la célula es la oxidación en la parte izquierda o ánodo y la reducción en la parte derecha o cátodo. Los potenciales de células se miden con los voltímetros. Estos, están diseñados para dar una lectura positiva, en voltios, cuando el terminal positivo del voltímetro se conecta al terminal positivo (cátodo) de la célula y el terminal negativo del voltímetro se conecta al terminal negativo de la célula (ánodo).

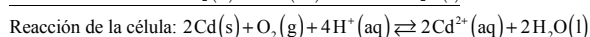
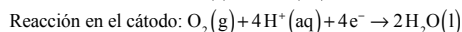
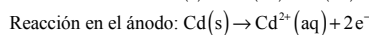
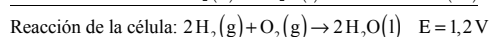
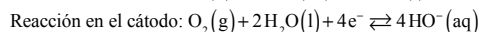
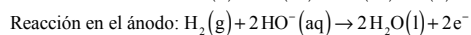
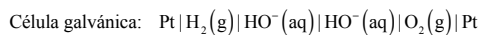
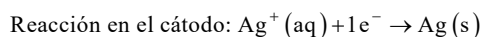
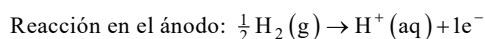
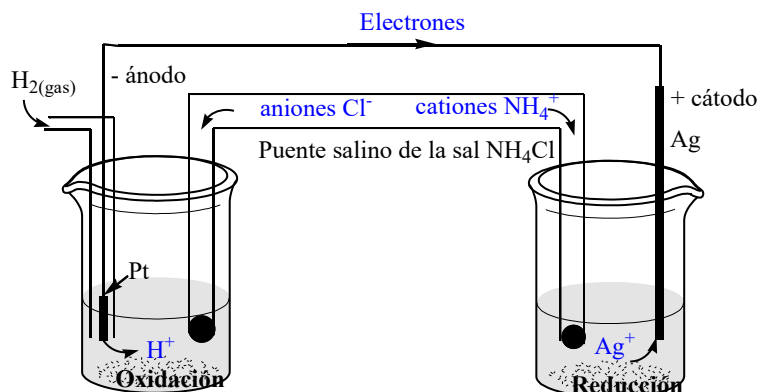
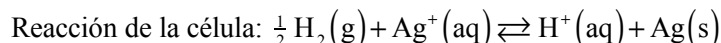
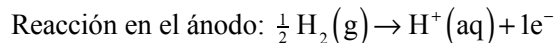
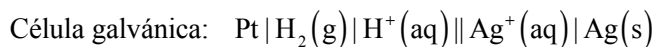
**Potencial de la célula:** El potencial de la célula frecuentemente se llama fuerza electromotriz de la célula o voltaje de la célula. Mientras mayor es el potencial de la célula, mayor es la energía que un número determinado de electrones puede liberar cuando viajan entre los electrodos. Por lo que, un potencial de célula alto significa que la reacción de la célula tiene una fuerte tendencia a generar una corriente de electrones.

En el Sistema Internacional de unidades la unidad de potencial es el **voltio** (V). Se define de la siguiente forma: *«dos electrodos tienen una diferencia de potencial de un voltio si una célula galvánica libera un julio de energía cuando viaja entre ellos un culombio de carga»*.

Un culombio de carga corresponde a  $6,25 \cdot 10^{18}$  electrones ( $N_e = 1C/q_e = 1C/1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ), siendo el número de moles de electrones:  $n_e = N_e/N_A = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ . Por tanto  $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$ . Es decir, la energía liberada cuando una cierta carga viaja entre dos electrodos que tienen una diferencia de potencial en voltios:  $\text{Energía (J)} = \text{carga (C)} \times \text{potencial de célula (V)}$ .

**El potencial de la célula es, por definición, una cantidad positiva.** El potencial de célula de la pila Daniell es de 1,10 V y de las pilas corrientes de 1,5 V. Los potenciales de célula se miden con voltímetros. Estos aparatos están diseñados para dar una lectura, en voltios, cuando el terminal positivo + del voltímetro se conecta al terminal positivo + de la célula (el cátodo) y el terminal negativo – del voltímetro se conecta al terminal negativo – de la célula (el ánodo). Por tanto, podemos determinar experimentalmente cuál electrodo de la célula galvánica es el cátodo (+) encontrando la conexión que da la lectura positiva, el electrodo unido al terminal positivo + del voltímetro será el cátodo y el otro el ánodo.

La energía liberada por una reacción redox, se puede usar para calentar los alrededores del circuito incluido un calentador o para realizar trabajo si el circuito incluye un motor eléctrico. *La energía útil desde una célula depende del impulso eléctrico de “empuje” y “arrastre” de la reacción redox. Si la oxidación libera electrones fácilmente y la reducción los acepta también fácilmente, los electrones serán empujados y arrastrados vigorosamente a través del circuito, y la reacción proporcionará bastante energía. El impulso eléctrico de “empuje” y “arrastre” de una reacción en la célula se mide como el potencial de la célula.*

**Ejemplos de células galvánicas:****7.5.1 Electroquímica y termoquímica**

En una célula galvánica ocurre una reacción de oxidación-reducción, y se construye de tal forma que al ser un **proceso espontáneo** lleve los electrones desde el ánodo (oxidación) al cátodo (reducción) a través del circuito externo. Los electrones van del electrodo negativo al positivo por lo que el potencial de la célula o fuerza electromotriz es siempre positivo  $E^\circ > 0$ . Al ser un proceso espontáneo la energía libre de Gibbs negativa  $\Delta G^\circ < 0$ .

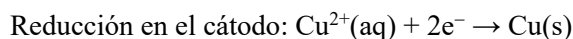
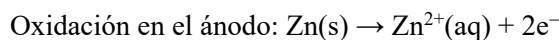
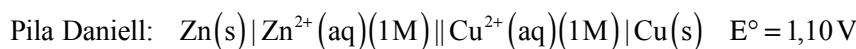
La energía libre de Gibbs nos da la unión entre termoquímica y electroquímica, ya que la energía libre de Gibbs se identifica con el trabajo físico realizado por el sistema, trabajo de no-expansión, que es un trabajo eléctrico:

$$\Delta G^\circ = -W'_{\text{por}} = -q_{\text{total}} E^\circ = -N_e q_e E^\circ = -n_e N_A q_e E^\circ = -n_e F E^\circ$$

$$N_A q_e = 1 \text{ Faraday} = 1F = 6,0221 \cdot 10^{23} \frac{\text{electrones}}{\text{mole}} \times 1,6022 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{electrón}} = 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mole}^-}$$

El potencial de la célula, en una célula galvánica, es siempre positivo,  $q_{\text{total}}$  es la carga eléctrica que se mueve desde el ánodo al cátodo. Siendo la carga  $q_{\text{total}} = n \cdot F$ , donde  $n$  es el número de moles de electrones y  $F$  la constante de Faraday, que corresponde a la carga eléctrica de un mol de electrones.



**Ejemplo de la pila Daniell:**

Conclusiones:

- Si las concentraciones de los iones cobre (II) y de los iones cinc son de 1 mol/L, el potencial, medido de la célula galvánica es de 1,10 V.

- El número de moles de electrones que emigran en la reacción iónica es dos ( $n_e = 2$ ).

- La energía libre será:  $\Delta G^\circ = -n_e F E^\circ = -2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mole}} \times 1,10 \text{ V} = -212,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

El **estado estándar** de los elementos químicos, sólidos y gases, son sus formas puras a la presión de 1 bar (1 atm). El estado estándar de un ion en disolución es aquel en el cual la concentración es de 1 mol/L.

Por tanto, «*el potencial estándar de célula de una célula galvánica es el potencial de la célula medido cuando la concentración de cada ion, que toma parte en la reacción de la célula, es de 1 mol/L y todos los gases están a una presión de 1 bar (1 atm)*».

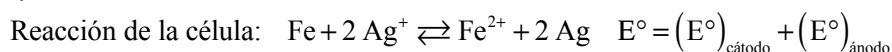
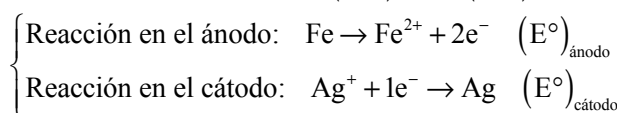
Como ejemplo, el potencial estándar de la pila Daniell a 25°C es de 1,10 V, que es su potencial cuando la concentración de los iones cinc y de los iones cobre (II), en sus compartimentos es de 1 mol/L.

**7.5.2 Potencial de electrodo estándar. El electrodo de hidrógeno o de referencia**

Podemos construir miles de células galvánicas y, por tanto, son miles los posibles potenciales de célula estándar que se pueden tabular. Pero esta tarea se puede simplificar considerando cada electrodo de una célula ya que realizan una contribución determinada al potencial de la célula en su conjunto.

**El potencial de la célula es la suma de los potenciales de sus dos electrodos.**

Por **ejemplo**, sea la célula:



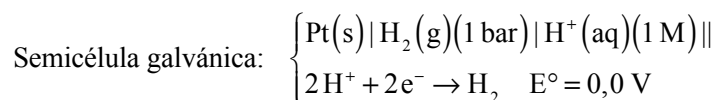
Podemos considerar el potencial de la célula  $E^\circ = 1,24 \text{ V}$  como la suma de dos contribuciones, una desde el electrodo de plata, cátodo, y otra desde el electrodo de hierro, ánodo. Estas contribuciones individuales, al potencial de la célula son llamados **potenciales de electrodo**. Si la célula está preparada en su estado estándar, son llamados **potenciales de electrodo estándar**.

Hemos visto que el **estado estándar** de los elementos químicos, sólidos y gases, son sus formas puras a la presión de 1 bar y el de un ion en disolución es aquel en el cual la concentración es de 1 M. Por lo que «*el potencial de electrodo estándar es aquel en que la concentración de cada ion es de 1 mol/L y la presión de todos los gases están a 1 bar*». El potencial estándar de una célula es la suma de sus dos potenciales de electrodo estándar:  $E^\circ = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}}$

### **El electrodo de hidrógeno estándar o electrodo de referencia:**

Un voltímetro situado entre los dos electrodos de una célula galvánica mide el potencial de la célula promedio, y no las contribuciones individuales al potencial del cátodo y del ánodo. Si por acuerdo asignamos un potencial de electrodo cero,  $E^\circ = 0$ , a un par redox determinado, llamado par redox de referencia, entonces el potencial de la célula lo podemos atribuir enteramente al segundo par redox. En otras palabras, el potencial estándar del último electrodo será igual al potencial de la célula.

**El par redox de referencia que se toma es el electrodo de hidrógeno estándar:** «*El electrodo de hidrógeno estándar tiene el par redox  $H^+/H_{2(g)}$  en sus estados estándar, es decir, los iones  $H^+$  (aq) en disolución acuosa a la concentración 1 mol/L ( $pH=0$ ) y el gas  $H_{2(g)}$  a la presión de 1 bar, en presencia de Pt. Siendo la semirreacción de reducción*»

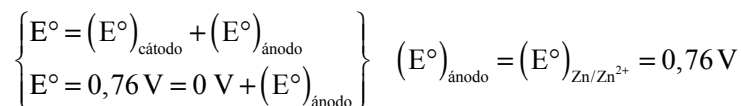
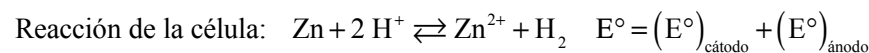
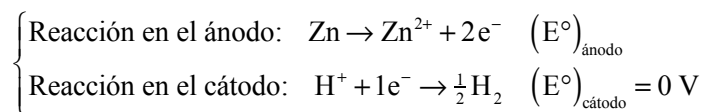


### **7.5.3 Medida de potencial de electrodo estándar y de célula**

Vamos a determinar el potencial de electrodo estándar de dos pares redox: el  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y el  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

a) Para medir el **potencial de electrodo estándar** del par redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , usamos un voltímetro para medir el potencial de la célula en la cual el electrodo de hidrógeno estándar esté en contacto con un electrodo de cinc.

Cuando se realiza experimentalmente, observamos que **el electrodo de hidrógeno es el cátodo y el electrodo de cinc es el ánodo**. Por lo que el diagrama de la célula y el potencial de la célula

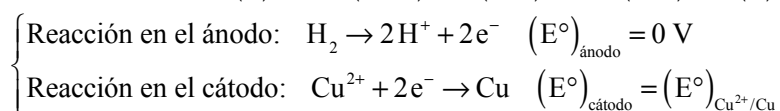


De la observación experimental, de que el electrodo de hidrógeno estándar es el cátodo, donde se produce la reducción, cuando está acoplado al electrodo de cinc, sacamos dos conclusiones:

1. El par redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  tiene una tendencia mayor a la reducción que el par redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  cuando están acoplados.
2. El Zn es un agente más reductor que el hidrógeno; o, por el contrario, el ion  $\text{H}^+$  es un agente más oxidante que el ion  $\text{Zn}^{2+}$ .

b) Para medir el **potencial de electrodo estándar** del par redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , el diagrama de la célula y el potencial de la célula:

Célula galvánica:  $(-)\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{ bar})|\text{H}^+(1\text{ M})||\text{Cu}^{2+}(1\text{ M})|\text{Cu}(+)$   $E^\circ = 0,34\text{ V}$



Reacción de la célula:  $\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Cu}$   $E^\circ = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}}$

$$E^\circ = 0,34\text{ V} = (E^\circ)_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0\text{ V} \Rightarrow (E^\circ)_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{ V}$$

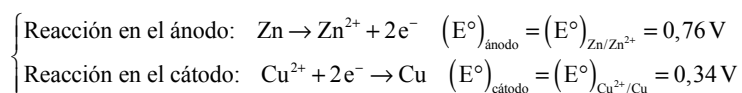
Como el electrodo  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  es el cátodo, podemos decir que

1. El par redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  tiene una tendencia mayor a la reducción que el par  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .
2. El hidrógeno es un agente reductor más fuerte que el cobre; por el contrario, un ion cobre (II) es un agente oxidante más fuerte que un ion hidrógeno.

Debido a que el cinc es un agente reductor más fuerte que el hidrógeno, y el hidrógeno es un agente reductor más fuerte que el cobre, podemos predecir que el cinc es un agente reductor más fuerte que el cobre. Por tanto, cuando la concentración de las dos especies iónicas,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , es 1 mol/L, la dirección espontánea de la reacción entre el cinc y el cobre es la siguiente  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$  y no la inversa.

**Medida de potencial de célula estándar:** También podemos predecir el potencial estándar de la siguiente célula galvánica, usando los dos potenciales de electrodo estándar individuales:

Célula galvánica:  $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1\text{ M})||\text{Cu}^{2+}(1\text{ M})|\text{Cu}(+)$



Reacción de la pila:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$   $E^\circ = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}} = 1,10\text{ V}$

**7.5.4 Potenciales de oxidación y de reducción:** El potencial de la célula galvánica  $(-)\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu}(\text{s})(+)$ , en las condiciones estándar, es de 1,10 V. De los 1,10 V sabemos que 0,76 V se deben a la semirreacción de oxidación en el ánodo  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  y los 0,34 V restantes a la reducción en el cátodo  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ . Si la semirreacción de oxidación  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  tiene un potencial de  $E^\circ = 0,76\text{ V}$  el potencial de la semirreacción inversa o de reducción,  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ , es de  $E^\circ = -0,76\text{ V}$ .

### 7.5.5 Tabla de potenciales de reducción estándar. Fuerza oxidante y reductora

Por convenio, para tener una tabla comparativa de los potenciales de electrodo se expresan como **potenciales de reducción**.

En la tabla se representan los potenciales de reducción en las condiciones estándar (25°C y 1 bar) para los gases y para los iones la concentración de 1 mol/L.

**Tabla de potenciales de reducción estándar a 25°C (semirreacciones de reducción)**

Agente oxidante	Agente reductor	(E°) <sub>reducción</sub> (V)
<b>Oxidante fuerte</b>		
F <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup> → 2 F <sup>-</sup>	+ 2,87
Au <sup>+</sup>	+ 1e <sup>-</sup> → Au	+ 1,69
PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → PbSO <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	+ 1,69
Ce <sup>4+</sup>	+ 1e <sup>-</sup> → Ce <sup>3+</sup>	+ 1,61
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup>	+ 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+ 1,51
PbO <sub>2</sub> + 4 H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Pb <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	+ 1,46
Au <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup> → Au	+ 1,42
Cl <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup>	+ 1,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup>	+ 6e <sup>-</sup> → 2 Cr <sup>3+</sup> + 7 H <sub>2</sub> O	+ 1,33
O <sub>2</sub> + 4 H <sup>+</sup>	+ 4e <sup>-</sup> → 2 H <sub>2</sub> O	+ 1,23 y + 0,81 a pH = 7
Br <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup>	+ 1,09
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4 H <sup>+</sup>	+ 3e <sup>-</sup> → NO + 2 H <sub>2</sub> O	+ 0,96
Hg <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Hg	+ 0,85
½ O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	+ 0,816 a pH = 7
Ag <sup>+</sup>	+ 1e <sup>-</sup> → Ag	+ 0,80
Fe <sup>3+</sup>	+ 1e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	+ 0,77
I <sub>2(aq)</sub>	+ 2e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup>	+ 0,62
I <sub>2(s)</sub>	+ 2e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup>	+ 0,54
O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	+ 4e <sup>-</sup> → 4 HO <sup>-</sup>	+ 0,40 y + 0,81 a pH = 7
Cu <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Cu	+ 0,34
AgCl	+ 1e <sup>-</sup> → Ag + Cl <sup>-</sup>	+ 0,22
<b>2 H<sup>+</sup></b>	<b>+ 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub></b>	<b>0 (por definición)</b>
Fe <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup> → Fe	- 0,04
O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+ 2e <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + HO <sup>-</sup>	- 0,08
Pb <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Pb	- 0,13
Sn <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Sn	- 0,14
Ni <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Ni	- 0,23
PbSO <sub>4</sub>	+ 2e <sup>-</sup> → Pb + (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	- 0,36
Cd <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Cd	- 0,40
Fe <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Fe	- 0,44
Cr <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup> → Cr	- 0,74
Zn <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Zn	- 0,76
2 H <sub>2</sub> O	+ 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2 HO <sup>-</sup>	- 0,83 y - 0,42 a pH = 7
Al <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup> → Al	- 1,66
Mg <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup> → Mg	- 2,36
Na <sup>+</sup>	+ 1e <sup>-</sup> → Na	- 2,71
K <sup>+</sup>	+ 1e <sup>-</sup> → K	- 2,92
Li <sup>+</sup>	+ 1e <sup>-</sup> → Li	- 3,04
	→ <b>Reductor fuerte</b>	

**Fuerza oxidante y reductora:** El par redox Cu<sup>2+</sup>/Cu tiene un potencial de reducción de +0,34 V y el del par redox Zn<sup>2+</sup>/Zn de -0,76 V. Por lo que el ion Cu<sup>2+</sup> puede oxidar al Zn metálico.

Analizando la tabla de potenciales de reducción podemos decir que

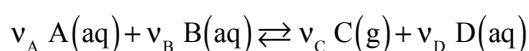
- *Mientras mayor sea el potencial de reducción estándar de un par mayor es la fuerza oxidante de la especie oxidada del par.*

- Mientras más bajo sea el potencial de reducción estándar mayor es la fuerza reductora de la especie reducida en el par.

La **tabla** anterior se le conoce como la **serie electroquímica** y se interpreta de la siguiente manera: «La especie oxidada en un par redox, tiene tendencia a oxidar al miembro reducido de cualquier par que esté por debajo en la serie, ya que la energía libre para esa determinada reacción es negativa y la reacción será espontánea».

### 7.5.6 La ecuación de Nernst. Potenciales no estándar. Ejemplos

Se determina experimentalmente que **los potenciales de las células galvánicas** dependen de la **temperatura**, de la **concentración** de las especies disueltas y de la **presión parcial** de los gases. La ecuación que relaciona todos estos parámetros es la ecuación de Nernst, que parte de la expresión termoquímica que relaciona la energía libre de Gibbs con la fuerza electromotriz o potencial de la célula galvánica

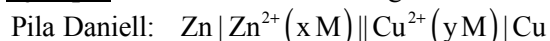


$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} \quad \begin{cases} \Delta_r G = -W'_{\text{por}} = -q_{\text{total}} E = -n_e F E \\ \Delta_r G^\circ = -q_{\text{total}} E^\circ = -n_e F E^\circ \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ -n_e F E = -n_e F E^\circ + RT \ln Q \end{array} \right\} \quad \boxed{E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \log Q}$$

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q = E^\circ - \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \times 298,15 \text{ K}}{n_e \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln Q = E^\circ - \frac{0,02569}{n_e} \ln Q = E^\circ - \frac{0,05916}{n_e} \log Q}$$

**Ejemplo:** Considera la célula galvánica de la pila Daniell en las **condiciones no estándar**:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{oxidación: } \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- \quad E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} - \frac{RT}{n_e F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \\ \text{reducción: } \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} \quad E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \end{array} \right.$$

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} + E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^\circ_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} + E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - \frac{RT}{n_e F} \ln [\text{Zn}^{2+}] - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

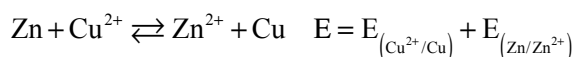
$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} - \frac{RT}{n_e F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \\ E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \end{array} \right.$$

**Ejemplos de aplicación de la ecuación de Nernst:**

1º) Calcula el potencial de célula de la pila Daniell, a 25°C, si la concentración de los iones cinc es de 0,10 mol/L y la concentración de los iones cobre (II) es de 0,0010 mol/L.

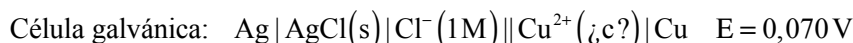


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- \quad E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log [\text{Zn}^{2+}] \\ \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} \quad E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,0010} = 0,25 \text{ V} \\ E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = 0,76 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log 0,1 = 0,79 \text{ V} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} + E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} \\ E = 0,25 \text{ V} + 0,79 \text{ V} = 1,04 \text{ V} \end{array} \right.$$

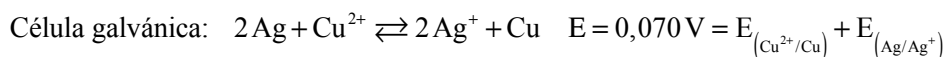
2º) Determinar la concentración de un ion en una disolución a partir del potencial o f.e.m. de la célula galvánica. Calcula la concentración de ion cobre (II) en la siguiente célula galvánica. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ .



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ánodo:} \\ 2 \text{ Ag} + 2 \text{ Cl}^- \rightleftharpoons 2 \text{ AgCl} + 2 e^- \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Ag} \rightarrow 2 \text{ Ag}^+ (\text{aq}) + 2 e^- \\ E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = E^\circ_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [\text{Ag}^+]^2 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \\ K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = E^\circ_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \left[ \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} \right]^2 \\ E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = -0,8 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \left( \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1} \right)^2 = -0,22 \text{ V} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{cátodo:} \\ \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} \end{array} \right\} E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,070 \text{ V} - E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = 0,070 \text{ V} + 0,22 \text{ V} = 0,29 \text{ V} \\ 0,29 \text{ V} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \end{array} \right\} [\text{Cu}^{2+}] = 0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

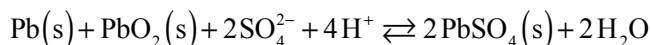
3º) Determinar el potencial de una batería de coche: La concentración de ácido sulfúrico es 0,50 M, el producto de solubilidad del sulfato de plomo es  $1,3 \cdot 10^{-8}$  y los potenciales  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,46 \text{ V}$ .

Pila:  $\text{Pb}(s) | \text{PbSO}_4(s), \text{H}_2\text{SO}_4(aq)(0,5\text{M}) | \text{PbO}_2(s)$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ánodo:} \\ \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \\ \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2e^- \\ \text{PbSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right\} \begin{array}{l} E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916}{2} \log[\text{Pb}^{2+}] \\ E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \\ E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = 0,126 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{0,5} = 0,350\text{V} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cátodo:} \\ \text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{PbO}_2(s) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} \\ E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = 1,46 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4} = 1,68\text{V} \end{array} \right.$$

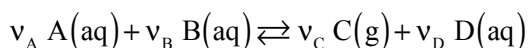


$$E = E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} + E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = 2,03\text{V}$$

### 7.5.7 Potencial de célula y constante de equilibrio. Ejemplos

Los potenciales de reducción estándar se pueden usar para calcular la constante de equilibrio de toda reacción que puede expresarse como la suma de una semirreacción de reducción y una semirreacción de oxidación.

En el tema de termoquímica analizamos la relación entre la energía libre estándar de una reacción y la constante de equilibrio de la reacción:



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G = -W'_{\text{por}} = -q_{\text{total}} = -n_e FE \\ \Delta_r G^\circ = -q_{\text{total}} E^\circ = -n_e FE^\circ \end{array} \right.$$

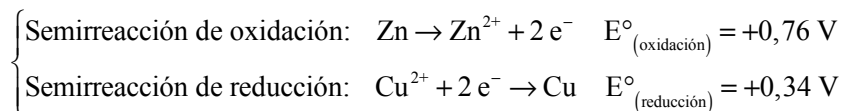
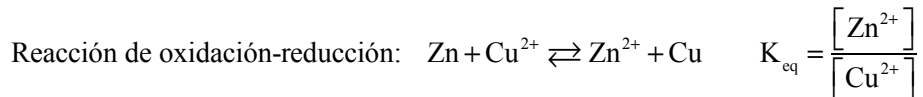
$$\boxed{\Delta_r G = 0 = -n_e FE} \Rightarrow E = 0 = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln K_{\text{eq}} = E^\circ - \frac{0,02569}{n_e} \ln K_{\text{eq}} = E^\circ - \frac{0,05916}{n_e} \log K_{\text{eq}}$$

$$\boxed{E^\circ = \frac{RT}{n_e F} \ln K_{\text{eq}} = \frac{0,02569}{n_e} \ln K_{\text{eq}} = \frac{0,05916}{n_e} \log K_{\text{eq}}}$$

$$\boxed{\ln K_{\text{eq}} = \frac{n_e FE^\circ}{RT} = \frac{n_e E^\circ}{0,02569} = \frac{n_e (E^\circ_{\text{reducción}} + E^\circ_{\text{oxidación}})}{0,02569}} \Rightarrow \boxed{K_{\text{eq}} = e^{\frac{n_e E^\circ}{0,02569}} = 10^{\frac{n_e E^\circ}{0,05916}}}$$

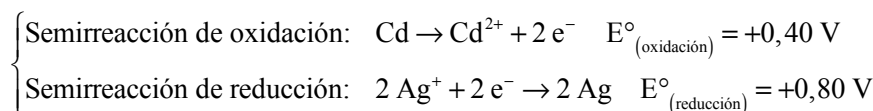
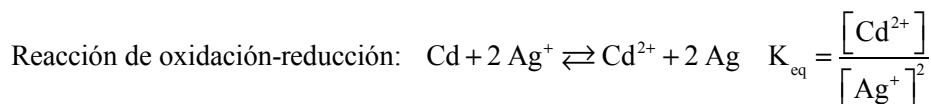
**Ejemplos de cálculo de la constante de equilibrio:**

1º) Calcula la constante de equilibrio a la temperatura de 25°C de la siguiente reacción



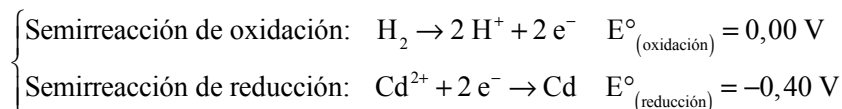
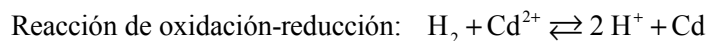
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Equilibrio:} \\ \Delta_r G = 0 = -n_e F E = -n_e F E^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} \\ E^\circ = \frac{RT}{n_e F} \ln K_{\text{eq}} = E^\circ_{(\text{reducción})} + E^\circ_{(\text{oxidación})} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ln K_{\text{eq}} = \frac{n_e F E^\circ}{RT} = \frac{n_e E^\circ}{0,02569 \text{ V}} \\ \ln K_{\text{eq}} = \frac{2 \times 1,10 \text{ V}}{0,02569 \text{ V}} = 85,6 \\ K_{\text{eq}} = e^{85,6} = 1,55 \cdot 10^{37} \end{array} \right.$$

2º) Calcula la constante de equilibrio a la temperatura de 25°C de la siguiente reacción



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Equilibrio:} \\ E^\circ = \frac{RT}{n_e F} \ln K_{\text{eq}} = \frac{0,02569 \text{ V}}{n_e} \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E^\circ = E^\circ_{(\text{reducción})} + E^\circ_{(\text{oxidación})} \\ E^\circ = 0,80 \text{ V} + 0,40 \text{ V} = 1,20 \text{ V} \end{array} \right\} K_{\text{eq}} = e^{\left(\frac{2 \times 1,20 \text{ V}}{0,02569 \text{ V}}\right)} = 3,7 \cdot 10^{40}$$

3º) Determina si la reacción siguiente  $\text{H}_2 + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{Cd}$  es espontánea en las condiciones estándar, es decir, con las concentraciones de los iones 1 M y la presión del hidrógeno a 1 bar. Posteriormente determina a qué valor de pH estará la reacción en equilibrio si las concentraciones de todos los demás se mantienen a 1 M y la presión de hidrógeno a 1 bar.



$$E^\circ = E^\circ_{(\text{reducción})} + E^\circ_{(\text{oxidación})} = -0,40 \text{ V} + 0,00 \text{ V} = -0,40 \text{ V} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ > 0 \\ \text{Es espontánea la inversa.} \end{array} \right.$$



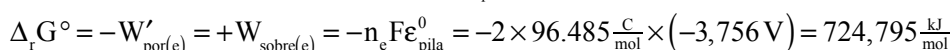
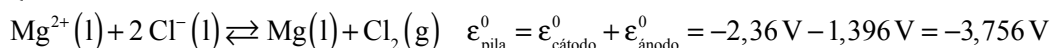
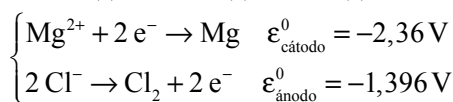
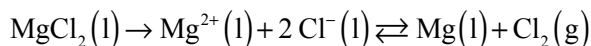
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Equilibrio:} \\ \Delta_r G = 0 = -n_e F E \\ E = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E = 0 = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} [\text{Cd}^{2+}]} \\ 0 = -0,40 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1 \times 1} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0,40 = -0,05916 \log [\text{H}^+] \\ 0,40 = 0,05916 \text{pH} \\ \text{pH} = \frac{0,40 \text{ V}}{0,05916 \text{ V}} = 6,8 \end{array} \right.$$

## 7.6 Células electrolíticas: electrólisis. Características de la célula electrolítica.

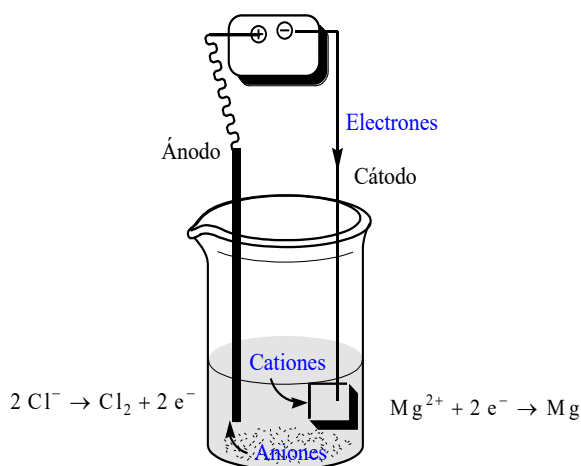
Ahora vamos a analizar las **reacciones redox no espontáneas**, porque tienen una energía libre de Gibbs positiva, y por tanto necesitan que se realice un trabajo sobre ellas para que se formen los productos. **Se llama electrólisis el proceso de realizar un trabajo, por el paso de una corriente eléctrica a través de una disolución, para que se realice una reacción química en la dirección no espontánea.** Este proceso se lleva a efecto en una célula electroquímica actuando como una **célula electrolítica**. Los análisis de las células galvánicas también se aplican a las células electrolíticas, aunque hay tres diferencias importantes:

1. En la célula electrolítica los dos electrodos se encuentran en el mismo recipiente.
2. Una célula electrolítica tiene un único electrolito.
3. Las condiciones, usualmente, están muy alejadas de las condiciones estándar: las presiones de los gases raramente están próximas a 1 atm y las concentraciones de los iones no se encuentran a 1 mol/L.

Un diagrama esquemático de una célula electrolítica es el de la producción comercial del magnesio metálico (el proceso Dow):



$$\varepsilon_{\text{pila}} \leq -3,756 \text{ V}$$



**Características de la célula electrolítica:**

- Hay dos electrodos sumergidos en la sal  $\text{MgCl}_2$  fundida a  $710^\circ\text{C}$ .
- Los electrodos se unen a una batería, o célula galvánica, que es la fuente de la corriente.
- El electrodo que está unido al terminal negativo de la batería se llama cátodo y el que está unido al terminal positivo de la batería se llama ánodo.
- La corriente eléctrica entra en la célula electrolítica por el cátodo.
- Los electrones viajan, a través del alambre externo, desde el ánodo al cátodo.
- Los **aniones** se mueven a través del electrolito **hacia el ánodo**.
- Los **cationes** se mueven a través del electrolito **hacia el cátodo**.
- La **oxidación**  $2\text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^-$  tiene lugar en el **ánodo**.
- La **reducción**  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$  en el **cátodo**.
- La corriente suministrada por la batería a una célula electrolítica fuerza el flujo de electrones en una dirección. El ánodo de una célula galvánica o batería es la fuente de electrones que entra en la célula electrolítica y provoca la reducción en el cátodo de la célula electrolítica.
- El cátodo de la célula galvánica o batería necesita electrones y los adquiere de la célula electrolítica, por eso causa la oxidación que ocurre en el ánodo de la célula electrolítica.

**7.6.1 Leyes de Faraday de la electrólisis**

Ahora vamos a analizar la cantidad de sustancia que se puede electrolizar por una cantidad determinada de electricidad.

Existe una relación definida entre la cantidad de electricidad que pasa por una cuba electrolítica y la cantidad de productos que se obtienen en los electrodos. Esta relación viene dada por las **leyes de Faraday**:

1.- La masa de sustancia que reacciona en el electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por él:  $m \propto Q = it$ .

2.- Las masas de diferentes sustancias, que reaccionan en el electrodo, por el paso de la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a sus masas equivalentes.

$$N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = N_{\text{eq}(\text{oxidada})} = N_{\text{eq}(\text{reducida})}$$

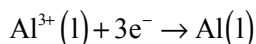
$$N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = \frac{q}{q_{\text{eq}(1\text{mole}^-)}} = \frac{q}{96.485\text{ C}} = \frac{It}{96.485\text{ C}}$$

$$N_{\text{eq}(\text{oxidada})} = \frac{m_{\text{oxidada}}}{m_{\text{eq}(\text{oxidada})}}$$

$$N_{\text{eq}(\text{reducida})} = \frac{m_{\text{reducida}}}{m_{\text{eq}(\text{reducida})}}$$

La masa equivalente o equivalente químico de una especie en una determinada reacción redox es la cantidad en gramos que *gana o pierde 1 mol de electrones*, luego  $m_{\text{eq}} \equiv 1 \text{ mol electrones (1Faraday)} = q_e \cdot N_A = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La masa equivalente de cualquier sustancia es la masa que reacciona en un electrodo cuando pasa una corriente eléctrica de un Faraday. Por ejemplo, en la obtención del aluminio a partir del óxido de aluminio fundido:  $\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{l})$ , para obtener 1 mol de aluminio metálico han de pasar por el electrodo 3 mol de electrones que son  $3 \cdot F$  de electricidad. Luego la relación será:



$$m_{\text{eq}(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Al}) = \frac{1}{3} \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9 \text{ g}$$

$$N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = N_{\text{eq}(\text{reducida})} \Rightarrow N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = \frac{q}{q_{\text{eq}(1\text{mole}^-)}} = \frac{It}{96.485 \text{ C}} = \frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{eq}(\text{Al})}} \Rightarrow m_{\text{Al}} = m_{\text{eq}(\text{Al})} \cdot \frac{It}{96.485 \text{ C}}$$

$$\frac{-\Delta n_{\text{Al}^{3+}}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{e}^-}}{3} = \frac{\Delta n_{\text{Al}}}{1} \Rightarrow -\Delta n_{\text{e}^-} = \frac{q}{N_{\text{A}} q_{\text{e}}} = \frac{It}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}$$

$$\Delta n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \cdot (-\Delta n_{\text{e}^-}) = \frac{1}{3} \times \frac{It}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \Rightarrow m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot \text{Pa}(\text{Al}) = \frac{1}{3} \times \frac{It}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol e}^- \left( m_{\text{eq}} \equiv 1 \text{ mol e}^- \right) \\ \Delta n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \text{ mol} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{eq}(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol} \times \text{Pa}_{(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9 \text{ g} \\ m_{\text{Al}} = m_{\text{eq}(\text{Al})} \times \frac{It}{96.485 \text{ C}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{e}^-} = \frac{q}{F} = \frac{It}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \\ \Delta n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \cdot (-\Delta n_{\text{e}^-}) = \frac{1}{3} \cdot \frac{It}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{It}{96.485} \text{ mol} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{(\text{Al})} = n_{\text{Al}} \times \text{Pa}_{(\text{Al})} = \frac{1}{3} \cdot \frac{It}{96.485} \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ m_{(\text{Al})} = \frac{It}{96.485 \text{ C}} \times 9 \text{ g} \end{array} \right.$$

La versión moderna de las leyes de Faraday se expresa como **Ley de Faraday** de la electrólisis: “La cantidad de sustancia de producto formado por una corriente eléctrica es equivalente químicamente a la cantidad de electrones suministrados”.

**Ejemplo de problema de aplicación de la ley de Faraday:** El aluminio se produce por electrólisis de su óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se disuelve en un criolito fundido,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Calcula la masa de aluminio que se puede producir en un día en una célula electrolítica operando continuamente a una intensidad de valor  $I = 100.000 \text{ A}$ .

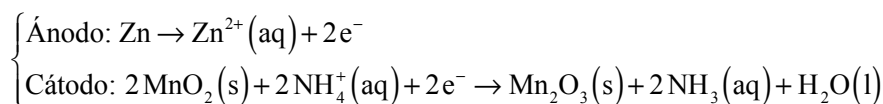
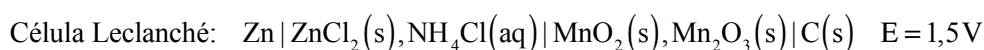
$$\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{l}) \quad m_{\text{eq}(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Al}) = \frac{1}{3} \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9 \text{ g}$$

$$N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = N_{\text{eq}(\text{reducida})} \left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = \frac{q}{q_{\text{eq}(1\text{mole}^-)}} = \frac{It}{96.485 \text{ C}} = \frac{10^5 \text{ A} \times 86.400 \text{ s}}{96.485 \text{ C}} = 89.547,6 \\ N_{\text{eq}(\text{reducida})} = \frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{eq}(\text{Al})}} \Rightarrow m_{\text{Al}} = m_{\text{eq}(\text{Al})} \times 89.547,6 = 9 \text{ g} \times 89.547,6 = 805.928,4 \text{ g} \end{array} \right.$$

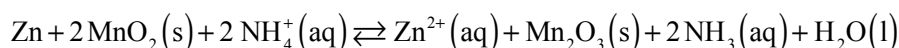
$$\frac{-\Delta n_{\text{Al}^{3+}}}{1} = \frac{-\Delta n_{e^-}}{3} = \frac{\Delta n_{\text{Al}}}{1} \quad \left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{e^-} = \frac{q}{N_A q_e} = \frac{It}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = \frac{10^5 \text{ A} \times 86.400 \text{ s}}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 89.547,6 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \cdot (-\Delta n_{e^-}) = \frac{1}{3} \times 89.547,6 \text{ mol} \\ m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot Pa(\text{Al}) = \frac{1}{3} \times 89.547,6 \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 805.928,4 \text{ g} \end{array} \right.$$

### **7.7 Aplicaciones de las células galvánicas: baterías primarias o desechables y baterías secundarias o recargables. Células de combustible.**

La **célula Leclanché**, llamada pila seca cinc-carbón, aunque no está realmente seca ya que su electrolito es un polvo húmedo que contiene una mezcla de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

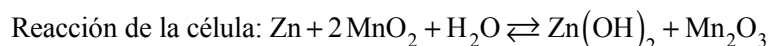
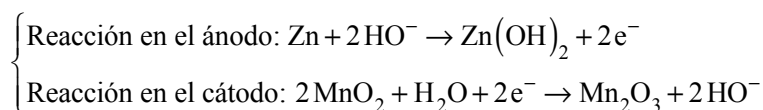
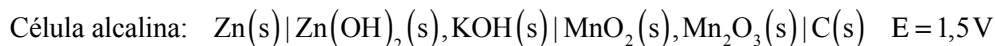


Reacción de la célula:

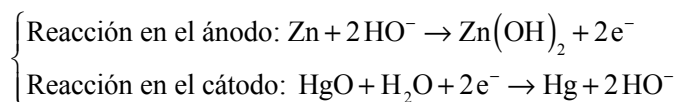
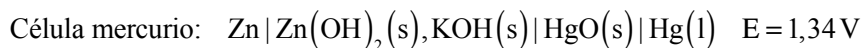


La desventaja de la pila Leclanché es el cambio de la concentración con el tiempo que hace que el voltaje de la pila baje con el uso.

La **célula alcalina** tiene la ventaja de que la sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que es ácida, se sustituye por el  $\text{KOH}$  por lo que no intervienen especies disueltas y permite que el voltaje permanezca constante durante su uso

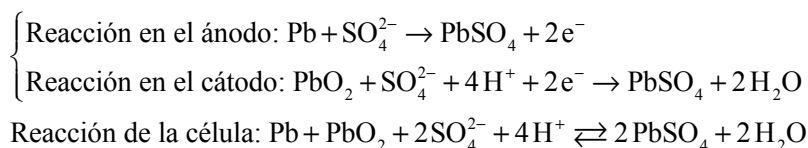


Las **células de cinc-óxido de mercurio**, que son las conocidas como pilas de botón. El ánodo está constituido por una amalgama (aleación de mercurio con otro metal) de cinc y el cátodo es de acero en contacto con  $\text{HgO}$ . El electrolito lleva un 45% de  $\text{KOH}$

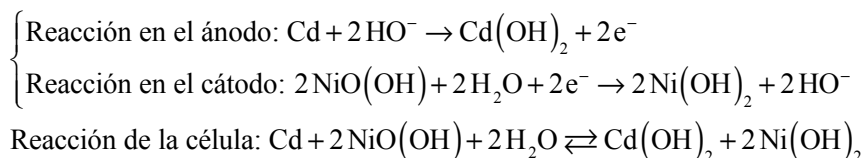
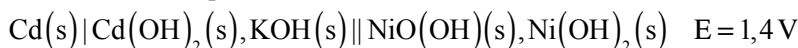


### **Baterías secundarias o recargables:**

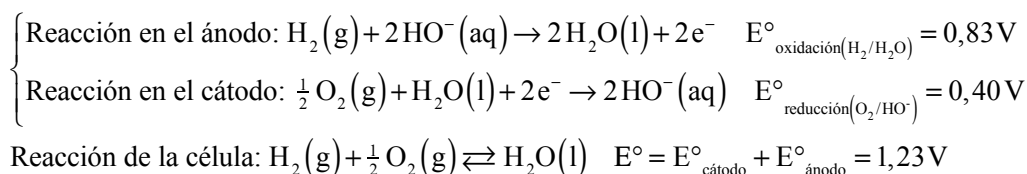




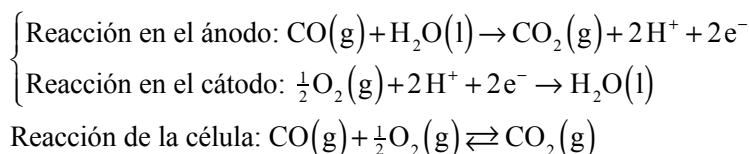
Las células de níquel-cadmio:



**Células de combustible:** Una batería es un sistema cerrado que entrega energía eléctrica por reacciones electroquímicas. Como las sustancias químicas inicialmente presentes se van consumiendo, la batería se va descargando y debe recargarse. Por el contrario, una célula de combustible está hecha para una operación continua, añadiendo los reactivos (combustibles o fuel) y sacando los productos continuamente. Se transforma energía química en energía eléctrica. Los dos gases se introducen separadamente, los electrodos son de grafito, el electrolito que transporta la carga a través de la célula y los iones disueltos en él participan en las semirreacciones en cada electrodo. Las soluciones ácidas presentan problemas de corrosión por lo que son preferibles las disoluciones alcalinas (1 M de NaOH)



Otra célula de combustible emplea el CO y el O<sub>2</sub>. El CO se obtiene por reacción del gas natural (principalmente metano) con el agua gas a unos 500 °C.



**7.8 Cuestiones y problemas de «Reacciones de oxidación-reducción»**

1) ¿Cómo influye las variaciones de concentración en los valores del potencial de la célula a través de la ecuación de Nernst?. ¿Cuál es el potencial de la semirreacción  $(\text{MnO}_4)^-/\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{pH} = 14$  si el potencial estándar es de  $+0,56 \text{ V}$ ?

2) Explica la electrólisis. Enuncia las leyes de Faraday.

3) Identifique, razonadamente, cuál de las siguientes reacciones es de transferencia de electrones: a)  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4 + 2 \text{KCl}$ ; b)  $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PbBr}_2$ ; c)  $2 \text{ClO}_2^- + 2 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{MnO}_4^-$

4) Tres cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen disoluciones acuosas de nitrato de plata, la primera, nitrato de cadmio, la segunda y nitrato de cinc, la tercera. Cuando pasa la corriente por ellas, justifique si serán ciertas o no las siguientes afirmaciones: a) en el cátodo se depositará la misma masa en las tres; b) en las cubas segunda y tercera se depositará el doble número de equivalentes-gramo que en la primera; c) en las cubas segunda y tercera se depositarán la misma cantidad de sustancia.

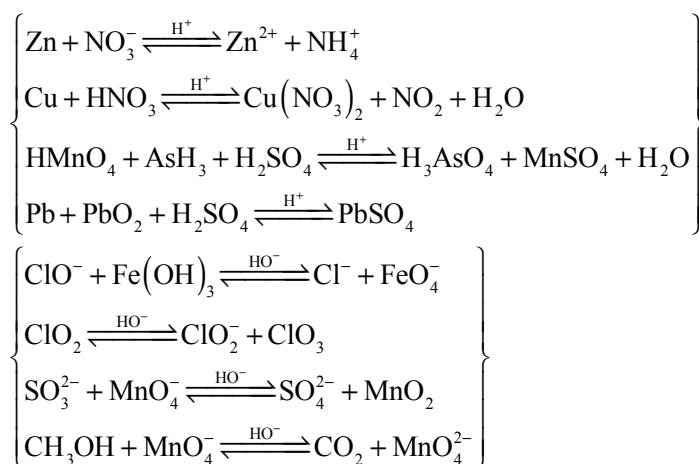
5) Defina el concepto electrónico de oxidación y de reducción. Indique cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes corresponden a una oxidación y a una reducción:  $(\text{ClO}_2)^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ ;  $\text{S} \rightleftharpoons (\text{SO}_4)^{2-}$ ;  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ . Indique la variación del número de oxidación del cloro, azufre y hierro.

6) Dadas las siguientes reacciones justifique si son redox o no, en caso afirmativo indique qué elementos se oxidan y cuáles se reducen: a)  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ ; b)  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ; c)  $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

**Problemas de «Reacciones de oxidación-reducción»**

Datos:  $q_e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$

1) Ajusta, en medio ácido y en medio básico, las ocho reacciones siguientes:



2) Al reaccionar 100 g de bromuro de potasio con exceso de ácido sulfúrico concentrado, se obtienen dibromo líquido, dióxido de azufre, sulfato de potasio y agua. Calcula: a) la masa equivalente, para esta reacción, del bromuro de potasio, del ácido sulfúrico, del dibromo, y del dióxido de azufre; b) el volumen de bromo líquido que se obtendrá si la reacción transcurre al 100% de rendimiento. Datos:

(H) = 1; (S) = 32; (O) = 16; (Br) = 80; (K) = 39;  $d_{\text{Bromo(l)}} = 2,8 \text{ g/mL}$ . [a] 119 g, 98 g, 80 g y 32 g; b) 24 mL]

3) El agua oxigenada oxida, en medio ácido de HCl, al sulfuro de plomo(II) a sulfato de plomo(II), y se reduce a agua. Y cuando el agua oxigenada reduce, en el mismo medio, al permanganato de potasio a manganeso(2+), se oxida a dióxigeno. a) Escribe y ajusta las dos reacciones por el método ion-electrón; b) calcula, para cada reacción, las masas equivalentes del oxidante y del reductor. Datos: Pa(H) = 1; (O) = 16; (S) = 32; (Pb) = 207,2; (Mn) = 55; (K) = 39. [b] del agua oxigenada 17 g en las dos reacciones, del sulfuro de plomo(II) 29,9 g y del permanganato de potasio 31,6 g]

4) Al oxidar 1,0 g de etanodiol con permanganato de potasio, en medio básico, se transforma en dióxido de carbono y el permanganato de potasio se transforma en manganato de potasio. Calcula: a) las masas equivalentes del etanodiol y del permanganato de potasio; b) el volumen de dióxido de carbono que se obtendrá en condiciones normales; c) los gramos de permanganato de potasio que habrán reaccionado. Datos: (Mn) = 55; (K) = 39; (O) = 16; (C) = 12; (H) = 1. [a] 6,2 g y 158 g; b) 0,72 L; c) 25,5 g]

5) Calcula el volumen de una disolución de ácido nítrico de concentración 0,050 mol/L que reaccionará con 0,3175 g de Cu, si el ácido nítrico se transforma en dióxido de nitrógeno y el cobre en ion cobre (II). [400 mL]

6) Una disolución de dicloruro de hierro reacciona con 20 mL de una disolución de dicromato de potasio, de concentración 0,20 mol/L, en medio de ácido clorhídrico. El catión hierro (II) se transforma a catión hierro (III), y el anión dicromato a catión cromo (III). Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular. Calcula la masa de dicloruro de hierro (II) que ha reaccionado. Datos: (Fe) = 55,85; (Cl) = 35,45. [3,04 g]

7) Una muestra de 0,3355 g de un mineral de hierro, se disuelve en una disolución ácida, quedando todo el hierro en forma de catión hierro(II). A continuación se titula con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,0215 mol/L, gastándose en la titulación 41,2 mL. En la titulación el catión hierro(II) se oxida a hierro(III) y el anión permanganato se reduce a catión manganeso(II). Calcula el porcentaje de hierro en la muestra mineral. Dato: (Fe) = 55,85. [73,7%]

8) En medio ácido y en las condiciones estándar el anión yoduro se oxida a diyodo por medio del tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno, el cual se reduce a ácido dioxoarsénico(III). a) Demuestra que la reacción es espontánea; b) calcula la constante de equilibrio de la reacción; c) indica la influencia en el equilibrio de un aumento del pH. Datos:  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ V}$ . [a] -3,86 kJ/mol; b) 4,74; c) desplaza hacia la izquierda]

9) Queremos saber la pureza en nitrito de potasio de una muestra de 0,125 g. Para ello realizamos una titulación con permanganato de potasio. En primer lugar se disuelve la muestra en 100 mL de agua y se acidula con ácido sulfúrico. Luego se valora con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,010 mol/L, y se gastan 50 mL hasta llegar al punto de equivalencia. Sabemos que el anión nitrito se ha transformado en anión nitrato y el anión permanganato en catión manganeso(II). a) Escribe la reacción redox ajustada; b) calcula la masa equivalente del nitrito de potasio en esta reacción; c) determina el porcentaje de nitrito de potasio en la muestra inicial. Datos: (K) = 39; (N) = 14; (O) = 16; (Mn) = 55. [b] 42,5 g; c) 85%]

10) La preparación industrial del diyodo,  $\text{I}_2$ , se realiza a partir del anión yodato a través de dos procesos sucesivos. En el primero, el anión yodato, disuelto en agua, reacciona con dióxido de azufre, para reducirse a ion yoduro y el dióxido de azufre oxidarse a ion sulfato. En el segundo proceso, el ion yoduro formado se hace reaccionar con ion yodato para obtener el yodo. Se pide: a) escribir las

reacciones ajustadas de los dos procesos; b) demostrar que ambas reacciones se hallan favorecidas termodinámicamente en condiciones estándar. Datos:  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ ;  $E^\circ[(\text{IO}_3)^-/\text{I}_2] = 1,20\text{V}$ ;  $E^\circ[(\text{IO}_3)^-/\text{I}^-] = 1,10\text{V}$ ;  $E^\circ[(\text{SO}_4)^{2-}/\text{SO}_2] = 0,20\text{V}$ . [b) - 521 kJ/mol y -318,44 kJ/mol]

11) Calcula los potenciales de reducción para las tres semirreacciones:

a)  $\text{AgI}(s) + 1e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{I}^-$ ; si  $[\text{I}^-] = 1\text{M}$ ;  $K_{\text{PS}}(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$ .

b)  $\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ ; si  $[(\text{SO}_4)^{2-}] = 0,5\text{M}$ ;  $K_{\text{PS}}(\text{PbSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-8}$ ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$ .

c)  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; si  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$ ;  $K_{\text{PS}}(\text{PbSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-8}$ ;  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455\text{V}$ .

Resultados: [a) -0,151 V; b) -0,350 V; c) 1,679 V]

Datos:

$$E_{(\text{AgI}/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{PS}}}$$

$$E_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})} = E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{PS}}}$$

$$E_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} = E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}$$

12) Escribe las células galvánicas en las que las reacciones sean: a)  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ ; b)  $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{Ag}$ ; c)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ . [Pt |  $\text{H}_2(\text{g})$  |  $\text{H}^+(\text{aq})$  ||  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  |  $\text{O}_2(\text{g})$  | Pt]

13) Sea la célula galvánica:  $-\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq})(1\text{M}) || \text{CuSO}_4(\text{aq})(1\text{M}) | \text{Cu}^+$ . Calcula: a) la fem de la célula galvánica a 25°C; b) la función de Gibbs de la reacción; c) la constante de equilibrio una vez alcanzado éste. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ . [a) 1,10 V; b) - 212,3 kJ/mol; c)  $1,64 \cdot 10^{37}$ ]

14) Calcula la constante de equilibrio de las dos reacciones siguientes: a)  $\text{Sn} + \text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons 2 \text{Sn}^{2+}$ ; b)  $\text{Sn} + 2 \text{AgCl} \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + 2 \text{Ag}$ . Datos:  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224\text{V}$ . [a)  $6,4 \cdot 10^9$ ; b)  $1,3 \cdot 10^{12}$ ]

15) Calcula los potenciales de célula o fem de las siguientes células galvánicas:

a)  $\text{Ag} | \text{Ag}^+(0,05\text{M}) || \text{Cu}^{2+}(0,2\text{M}) | \text{Cu}$ . Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$ .

b)  $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 | (\text{SO}_4)^{2-}(0,05\text{M}) || \text{Cl}^-(1\text{M}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ . Datos:  $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,356\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224 \text{ V}$

c)  $\text{Pt} | \text{H}_2(1\text{bar}) | \text{CH}_3\text{COOH} (0,100\text{M}), \text{NaCH}_3\text{COO} (0,100\text{M}) || \text{KCl}_{(\text{sat.})} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ . Datos:  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})(\text{KCl}_{(\text{sat.})}) = 0,24\text{V}$ . [a) -0,404 V; b) +0,540 V; c) +0,521 V]

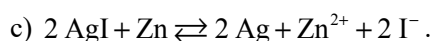
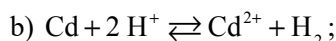
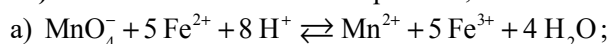
16) Pila galvánica:  $-\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) (1 \cdot \text{bar}) | \text{H}^+(\text{aq}) (\text{¿x? M}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) (1 \cdot \text{M}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})^+$   $\varepsilon = 0,438 \text{ V}$ . Calcula el pH de la disolución ácida desconocida ácida. Datos:  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224 \cdot \text{V}$ ;  $F = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{k)}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . [pH = 3,62]

17) Sea la pila:  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0,200\text{M}) || \text{Cu}^{2+} (0,020\text{M}) | \text{Cu}$ . Calcula: a) el potencial o fem de la célula; b) la energía libre de la reacción; c) el valor de la constante de equilibrio; d) los potenciales de cada



electrodo cuando se alcanza el equilibrio que es cuando se descarga de la célula, así como las concentraciones de los iones. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$ . [a] 1,07 V; b) -206,5 kJ/mol; c)  $1,6 \cdot 10^{37}$ ; d)  $\pm 0,779\text{ V}$ , 0,22 M,  $1,5 \cdot 10^{-38}\text{ M}$

**18)** Calcula las constantes de equilibrio, en las condiciones estándar, de las reacciones:



Datos de los potenciales:  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0,15\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$ . [a]  $3,8 \cdot 10^{62}$ ; b)  $3,4 \cdot 10^{13}$ ; c)  $4,3 \cdot 10^{20}$

**19)** La célula galvánica:  $-\text{Ag} | \text{AgI} | \text{I}^- (0,10\text{M}) || \text{KCl} (\text{sat}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}^+$ , tiene un potencial de 0,331 V. El potencial de electrodo del cátodo es de 0,2412V. Calcula el producto de solubilidad del AgI. Dato:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$ . [ $9,1 \cdot 10^{-17}$ ].

**20)** Sea la célula galvánica:  $(-)\text{Pb} | \text{Pb}_{\text{ánodo}}^{2+} (0,100\text{M}) || \text{Pb}_{\text{cátodo}}^{2+} (x\text{M}) | \text{Pb} (+)$   $\varepsilon = 0,0089\text{ V}$ . Determina el valor de la concentración x (mol/L) del  $\text{Pb}^{2+}$  en el cátodo si la fem de la célula es de 0,0089 V. Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126\text{ V}$ ;  $F = 96.485\text{ C/mol}$ ;  $R = 8,314\text{ J/(mol}\cdot\text{k)}$ ;  $T = 298\text{ K}$ . [0,200 M]

**21)** La siguiente célula:  $\text{Pt} | \text{H}_2(1\text{bar}) | \text{NH}_4\text{Cl}(0,100\text{M}) || \text{KCl}(1\text{M}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ ; tiene 0,582V de fem. Si el potencial del cátodo es de 0,2801V, calcula la constante de basicidad del amoníaco. [ $1,6 \cdot 10^{-5}$ ]

**22)** Las baterías de plomo de coche:  $-\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}), \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})(0,5\text{M}) | \text{PbO}_2 +$ . Siendo la semirreacción de oxidación:  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ , y la semirreacción de reducción:  $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Si la concentración de ácido sulfúrico es 0,50 M, calcula la fem de la batería a 25°C. Datos:  $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,36\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,685\text{ V}$ ;  $K_{\text{ps}}(\text{PbSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-8}$  y  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126\text{ V}$ . [2 V]

**23)** En una disolución de ácido sulfúrico de concentración 1 M, el catión cerio(IV) oxida al catión hierro(II), el primero se reduce al catión cerio(III) y el segundo se oxida al catión hierro(III). Calcula la constante de equilibrio de la reacción. Datos:  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,674\text{ V}$ . [ $9,0 \cdot 10^{12}$ ]

**24)** La corrosión de los metales consiste en la oxidación del metal,  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ , para formar iones con una concentración de al menos:  $[\text{M}^{n+}] = 1,0 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ . La oxidación la realiza el  $\text{O}_2$  mediante la semirreacción de reducción:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 1,23\text{V}$ . El potencial de reducción depende del pH, siendo el valor a 25°C:  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,05916 \cdot \text{pH}$ . Con estos datos y los de los potenciales de reducción de los metales, determine si se corroerán los metales Al, Fe, Pb, Cu, Ag, y Au, en las condiciones de: a) pH = 1; b) pH = 14. Datos de los potenciales de reducción:  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,40\text{ V}$ . [a] Si pH = 1 se corroen todos menos el Au; b) si pH = 14 se corroen todos menos Ag y Au]

25) En una célula electroquímica tenemos una disolución de  $\text{Ag}^+$ , y en 30 minutos de paso de la corriente eléctrica se deposita electrolíticamente 0,280 g de Ag. Determine: a) la intensidad de corriente eléctrica que pasa por la célula electrolítica; b) la masa de Cu que se depositará, en una célula electrolítica con una disolución de sulfato de cobre(II), por la que pase la misma carga que por la de ion plata. Datos:  $1 F = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $\text{Pa}(\text{Ag}) = 107,87$ ;  $(\text{Cu}) = 63,54$ . [a]  $I = 0,14 \text{ A}$ ; b)  $0,0825 \text{ g de Cu}$

26) Tenemos 100 g de bauxita que contiene el 60% de riqueza en óxido de aluminio. Determine: a) la masa de Al que contiene la bauxita; b) la intensidad de corriente que hay que aplicar a una célula electroquímica, con los 100 g de bauxita, para que todo el aluminio se deposite en el cátodo. Datos:  $1 F = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $\text{Pa}(\text{Al}) = 27$ ;  $(\text{O}) = 16$ . [a]  $31,76 \text{ g de Al}$ ; b)  $9,5 \text{ A}$

27) Tenemos dos células electroquímicas, una con una sal de  $\text{Au}^{3+}$  y la otra con una sal de  $\text{Ag}^+$ . Se hace pasar la misma cantidad de electricidad por las dos, en la primera se depositan 1,313 g de Au y en la segunda 2,158 g de Ag. Sabiendo que el peso atómico de la plata es 108 determine el peso atómico del oro. Calcule: a) el número de moles y de átomos de plata y de oro depositados; b) las masas equivalentes de la plata y del oro. [ $\text{Pa}(\text{Au}) = 197,13$ ; a)  $n_{\text{Ag}} = 0,01998 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{Au}} = 0,00666 \text{ mol}$ ;  $N_{\text{Ag}} = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ átomos}$ ;  $N_{\text{Au}} = 4,01 \cdot 10^{21} \text{ átomos}$ ;  $m_{\text{eq}}(\text{Ag}) = 108 \text{ g}$ ;  $m_{\text{eq}}(\text{Au}) = 65,7 \text{ g}$ ]

28) Calcule: a) la carga eléctrica que se necesita para reducir el aluminio contenido en 1 mol de sulfato de aluminio a aluminio metálico; b) el tiempo que tardará una corriente de 10 A para producir el aluminio suficiente para fabricar una lata de refresco de 35 g. Dato:  $(\text{Al}) = 27$ . [a]  $578.910 \text{ C}$ ; b)  $10,4 \text{ h}$ ]

29) Sean los potenciales estándar:  $E_{\text{reducción}}^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E_{\text{reducción}}^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ . Determina el voltaje en condiciones estándar que producirá una célula que utilice estas semirreacciones. Indica el electrodo que actuará como ánodo y el que actuará como cátodo. Indique, cualitativamente, el efecto que producirá, sobre el potencial de la celda electroquímica un aumento de la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$ . [El voltaje estándar es de  $0,78 \text{ V}$ ; el ánodo el electrodo de Fe y el cátodo el Cu; aumentará el voltaje estándar]

30) Para conocer la riqueza de un mineral de hierro se toma una muestra de 2,5 g. Una vez disuelto todo el hierro se encuentra en forma iónica hierro(II),  $\text{Fe}^{2+}$ . Este se valora, en medio ácido, con una disolución de dicromato de potasio, con lo que se consigue oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , reduciéndose el cromo del anión dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a  $\text{Cr}^{3+}$ . Ajuste la reacción iónica por el método ion-electrón. Si en la valoración se han gastado 32 mL de disolución de dicromato de potasio  $0,143 \text{ M}$ , determina el porcentaje en hierro que hay en la muestra.  $(\text{Fe}) = 55,8$ . [61,3%]

31) Dibuje un esquema de la pila:  $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 (1\text{M})||\text{AgNO}_3 (1\text{M})|\text{Ag}$ . Calcule la fem de la pila e indique el electrodo que actúa como ánodo. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,34\text{V}$ . [La fem es de  $3,14 \text{ V}$ , siendo el ánodo el electrodo de Mg y el cátodo el de Ag]

32) Se forma una pila con un electrodo estándar del par redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , que hace de ánodo, y el electrodo normal de hidrógeno, midiendo un voltaje de  $0,76 \text{ V}$ . Escribe las semirreacciones que tienen lugar y calcule el potencial del electrodo estándar de cinc. [ $E_{\text{reducción}}^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ].

33) Calcula: a) la cantidad de electricidad necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{AuCl}_3$ ; b) el volumen de  $\text{Cl}_2$ , a  $740 \text{ mm Hg}$  y  $25^\circ\text{C}$ , que se desprenderá en el ánodo. Datos:  $\text{Pa}(\text{Au}) = 197$ ;  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . [a]  $28.945,5 \text{ C}$ ; b)  $3,77 \text{ L}$ ]

34) Tenemos dos células electroquímicas, una con una disolución de la sal  $\text{FeCl}_3$ , y la otra con una disolución de la sal  $\text{FeCl}_2$ . Aplicando el voltaje adecuado a las dos células, para obtener en las dos Fe y  $\text{Cl}_2$ , se hace pasar una corriente de intensidad  $I = 1 \text{ A}$  durante un tiempo  $t = 19.297 \text{ s}$ . Haz un esquema de las dos células indicando las semirreacciones que tienen lugar tanto en el cátodo como en el ánodo. Calcule: a) la masa de Fe que se obtiene en cada célula; b) la masa de  $\text{Cl}_2$  que se obtiene en cada célula. Datos:  $\text{Pa}(\text{Fe}) = 55,85$ ;  $\text{Pa}(\text{Cl}) = 35,45$ ;  $1F = 96.485 \text{ C/mol}$ . [a] 5,585 g Fe; 3,7232 g Fe; b) 7,09 g]

35) Sea la pila galvánica:  $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} (1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}) || \text{Ni}^{2+} (0,1000 \text{ M}) | \text{Ni}$ . Haz un esquema de la pila, considera que el puente salino está formado por la disolución acuosa de la sal  $\text{KCl}$ , e indica: el ánodo, el cátodo, las semirreacciones de oxidación y de reducción, el movimiento de los iones y el de los electrones. Determine: a) los potenciales en el ánodo y en el cátodo, así como la fem de la pila; b) los valores de la fem y de la constante de equilibrio cuando este se alcance. Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \cdot \text{V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \cdot \text{V}$ ;  $R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ;  $F = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ . [a] ánodo :  $+0,3074 \text{ V}$ ; cátodo:  $-0,260 \text{ V}$ ; b) fem:  $0,0474 \text{ V}$ ;  $K_{\text{eq}} = 4,144 \cdot 10^{-4}$ ]

36) Sea una célula electroquímica formada por dos electrodos de platino y como electrolito una disolución acuosa con ion plomo(II), de concentración  $0,500 \text{ M}$ , en medio ácido de  $\text{pH} = 1$ . Si le aplicamos el voltaje adecuado, en un electrodo los iones plomo(II) se transforman en el compuesto sólido óxido de plomo(IV), y en el otro electrodo los iones hidrógeno se transforman al gas dihidrógeno, que se recoge a la presión de  $1 \text{ bar}$ . a) Haz un esquema de la pila electroquímica indicando las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la reacción química global. b) Calcule el valor de la energía libre de la reacción y el voltaje mínimo que hay que aplicarle para que esta se realice. c) Las masas de óxido de plomo(IV) y de dihidrógeno que se obtienen si se hace pasar una corriente de intensidad  $0,10 \cdot \text{A}$  durante  $193 \cdot \text{s}$ . Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,458 \cdot \text{V}$ ;  $(\text{Pb}) = 207$ ;  $(\text{O}) = 16$ ;  $(\text{H}) = 1$ ;  $R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ;  $F = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ . [b]  $271,6 \text{ kJ/mol}$ ; fem  $< -1,41 \text{ V}$ ; c)  $0,0239 \text{ g PbO}_2$  y  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ g H}_2$ ]

37) La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido:  $\text{BrO}_4^- + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{Zn}^{2+}$ . a) Ajuste la reacción iónica por el método ion-electrón. b) Calcule la riqueza de una muestra de Zn si  $1 \text{ g}$  de la misma reacciona con  $25 \text{ mL}$  de una disolución  $0,1 \text{ M}$  de iones  $\text{BrO}_4^-$ . Dato:  $\text{Pa}(\text{Zn}) = 65,4$ . [a]  $\text{BrO}_4^- + 4\text{Zn} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 4\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; b) 65,4% riqueza en Zn]

38) Dada la siguiente reacción redox:  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón. b) Calcule los moles de  $\text{I}_2$  que se obtienen cuando  $1 \text{ L}$  de una disolución  $2 \text{ M}$  de KI se ponen a reaccionar con  $2 \text{ L}$  de una disolución  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . [a]  $8 \text{ I}^- + 5 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 4 \text{ I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ SO}_4^{2-}$ ; b)  $0,8 \text{ mol}$ ]

39) El gas cloro se puede obtener por reacción de ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose simultáneamente dióxido de nitrógeno y agua. a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método ion-electrón. b) Calcule el volumen de cloro obtenido, a  $17^\circ\text{C}$  y  $720 \text{ mm}$  de mercurio, cuando reaccionan  $100 \text{ mL}$  de una disolución de ácido clorhídrico  $0,5 \text{ M}$  con ácido nítrico en exceso. c) Calcule la cantidad de sustancia de  $\text{HNO}_3$  que habrá reaccionado. Dato:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . [a]  $2 \text{ HCl} + 2 \text{ HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ ; b)  $0,627 \text{ L}$ ; c)  $0,05 \text{ mol}$ ]

## Preguntas teóricas de Electroquímica

1.- Sabiendo que :  $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{H}^{+}(1\text{M})/\text{H}_2(1\text{atm})/\text{Pt(s)}$   $E^\circ_{\text{pila}} = 0,76 \text{ V}$ ;

$\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(1\text{M})/\text{Cu(s)}$   $E^\circ_{\text{pila}} = 1,10 \text{ V}$ . Calcule los siguientes potenciales estándar de reducción: **a)**  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ . **b)**  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ .

2.- Se construye una pila, en condiciones estándar, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio. **a)** Indique razonadamente cuál es el cátodo y cuál el ánodo. **b)** Calcule la f.e.m de la pila. Datos: Potenciales estándar de reducción:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ ;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,65 \text{ V}$ .

3.- Se hace pasar una corriente de  $0,5 \text{ A}$  a través de un litro de disolución de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ M}$  durante 2 horas. Calcule: **a)** La masa de plata que se deposita en el cátodo. **b)** La concentración de ion plata que queda en la disolución, una vez finalizada la electrólisis. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Ag} = 108$ .

4.- Dados los potenciales normales de reducción  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ . **a)** Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se puede formar. **b)** Calcule la fuerza electromotriz de la misma. **c)** Indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.

5.- Para cada una de las siguientes electrólisis, calcule: **a)** La masa de cinc metálico depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de  $\text{Zn}^{2+}$  una corriente de  $1,87$  amperios durante  $42,5$  minutos. **b)** El tiempo necesario para que se depositen  $0,58 \text{ g}$  de plata tras pasar por una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  una corriente de  $1,84$  amperios. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Zn} = 65,4$ ;  $\text{Ag} = 108$ .

6.- A partir de los valores de potenciales normales de reducción siguientes:  $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ ;  $(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$ ;  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ , indique, razonando la respuesta: **a)** Si el cloro puede reaccionar con iones  $\text{Fe}^{2+}$  y transformarlos en  $\text{Fe}^{3+}$ . **b)** Si el yodo puede reaccionar con iones  $\text{Fe}^{2+}$  y transformarlos en  $\text{Fe}^{3+}$ .

7.- Dos cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$ , la primera, y una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la segunda. Al pasar cierta cantidad de electricidad por las dos cubas se han obtenido, en la primera,  $0,090 \text{ g}$  de plata. Calcule: **a)** La carga eléctrica que pasa por las cubas. **b)** El volumen de  $\text{H}_2$ , medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba. Datos:  $F = 96500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Ag} = 108$ ;  $\text{H} = 1$ .

8.- Al realizar la electrólisis de  $\text{ZnCl}_2$  fundido, haciendo pasar durante cierto tiempo una corriente de  $3 \text{ A}$  a través de una celda electrolítica, se depositan  $24,5 \text{ g}$  de cinc metálico en el cátodo. Calcule: **a)** El tiempo que ha durado la electrólisis. **b)** El volumen de cloro liberado en el ánodo, medido en condiciones normales. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Zn} = 65,4$ .

9.- Una pila electroquímica se representa por:  $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Sn}^{2+}(1\text{M}) \mid \text{Sn}$ . **a)** Dibuje un esquema de la misma indicando el electrodo que hace de ánodo y el que hace de cátodo. **b)** Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila. **c)** Indique el sentido del movimiento de los electrones por el circuito exterior.

10.- La notación de una pila electroquímica es:  $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Ag}^+(1\text{M}) \mid \text{Ag}$ . **a)** Calcule el potencial estándar de la pila. **b)** Escriba y ajuste la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila. **c)** Indique la polaridad de los electrodos. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$

11.- Se dispone de una pila con dos electrodos de Cu y Ag sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ . Conteste sobre la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: **a)** El electrodo de plata es el cátodo y el de cobre el ánodo. **b)** El potencial de la pila es 0'46 V. **c)** En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$ .

12.- **a)** ¿Tiene el  $\text{Zn}^{2+}$  capacidad para oxidar el  $\text{Br}^-$  a  $\text{Br}_2$  en condiciones estándar? Razone la respuesta. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1'06 \text{ V}$ . **b)** Escriba, según el convenio establecido, la notación simbólica de la pila que se puede formar con los siguientes electrodos:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ( $E^\circ = -0'76 \text{ V}$ );  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E^\circ = 0'34 \text{ V}$ ).

13.- Razone si los enunciados siguientes, relativos a una reacción redox, son verdaderos o falsos: **a)** Un elemento se reduce cuando pierde electrones. **b)** Una especie química se oxida al mismo tiempo que otra se reduce. **c)** En una pila, la oxidación tiene lugar en el electrodo negativo.

14.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$ . **a)** Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en su forma iónica. **b)** Calcule el volumen de  $\text{CO}_2$ , medido a 700 mm de Hg y 30 °C que se obtendrá cuando reaccionan 25'8 mL de una disolución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0'02 M con exceso de ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Dato:  $R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$ .

15.- Se realiza la electrolisis completa de 2 litros de una disolución de  $\text{AgNO}_3$  durante 12 minutos, obteniéndose 1'5 g de plata en el cátodo. **a)** ¿Qué intensidad de corriente ha pasado a través de la cuba electrolítica? **b)** Calcule la molaridad de la disolución inicial de  $\text{AgNO}_3$ . Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Ag} = 108$ ;  $\text{N} = 14$ ;  $\text{O} = 16$ .

16.- Cuando se introduce una lámina de aluminio en una disolución de nitrato de cobre (II), se deposita cobre sobre la lámina de aluminio y aparecen iones  $\text{Al}^{3+}$  en la disolución. **a)** Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar. **b)** Escriba la reacción redox global indicando el agente oxidante y el reductor. **c)** ¿Por qué la reacción es espontánea?. Datos:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1'66 \text{ V}$ .

17.- Cuando el  $\text{I}_2$  reacciona con gas hidrógeno, se transforma en yoduro de hidrógeno: **a)** Escriba el proceso que tiene lugar, estableciendo las correspondientes semirreacciones redox. **b)** Identifique, razonando la respuesta, la especie oxidante y la especie reductora. **c)** ¿Cuántos electrones se transfieren para obtener un mol de yoduro de hidrógeno según el proceso redox indicado? Razone la respuesta.

18.- Se hace pasar una corriente eléctrica de 5 amperios durante 2'5 horas a través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$ . Calcule: **a)** La masa de cobre metálico depositado en el cátodo. **b)** El volumen de  $\text{Cl}_2$  medido en condiciones normales que se genera en el ánodo. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Cu} = 63'5$ .

19.- Se dispone de una pila formada por un electrodo de cinc y otro de plata sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ . Razone la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: **a)** La plata es el cátodo y el cinc el ánodo. **b)** El potencial de la pila es 0'04 V. **c)** En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80 \text{ V}$ .

20.- **a)** El proceso global de una reacción redox es:  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción de este proceso, indicando el agente oxidante y el agente reductor. **b)** El potencial de reducción estándar del  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  es  $-2'34 \text{ V}$ . Razone cuál será el

electrodo que actúa como ánodo y cuál como cátodo cuando se construye una pila con el electrodo de magnesio y un electrodo normal de hidrógeno.

**21.-** Una corriente de 6 amperios pasa a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico durante 2 horas. Calcule: **a)** La masa de oxígeno liberado. **b)** El volumen de hidrógeno que se obtendrá, medido a 27°C y 740 mm de Hg. Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $O = 16$ .

**22.-** Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ : **a)** ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir? **b)** Escriba la notación de esa pila y las reacciones que tienen lugar.

**23.-** El ácido nítrico reacciona con el cobre generando nitrato de cobre (II), monóxido de nitrógeno (NO) y agua. **a)** Escriba la ecuación iónica del proceso. **b)** Asigne los números de oxidación y explique qué sustancia se oxida y cuál se reduce. **c)** Determine la ecuación molecular y ajústela mediante el método del ion-electrón.

**24.- a)** Calcule el tiempo necesario para que una corriente de 6 amperios deposite 190,50 g de cobre de una disolución de  $\text{CuSO}_4$ . **b)** ¿Cuántos moles de electrones intervienen? Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Cu} = 63,5$ .

**25.-** Se realiza la electrodeposición completa de la plata que hay en 2 L de una disolución de  $\text{AgNO}_3$ . Si fue necesaria una corriente de 1,86 amperios durante 12 minutos, calcule: a) La molaridad de la disolución de  $\text{AgNO}_3$ . b) Los gramos de plata depositados en el cátodo. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Ag} = 108$ .

**26.-** Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ : a) Escriba la reacción global de la pila que se podría construir. b) Indique cuál es el cátodo y cuál el ánodo. c) ¿Cuál es la fuerza electromotriz de la pila, en condiciones estándar?

**27.-** Por dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de nitrato de plata y sulfato de cobre (II), respectivamente, pasa la misma cantidad de corriente. Calcule: a) Los gramos de cobre depositados en la segunda cuba, si en la primera se han depositado 10 g de plata. b) El tiempo que dura el proceso si la corriente que circula es de 5 amperios. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Cu} = 63,5$ ;  $\text{Ag} = 108$ .

**28.-** Se dispone de una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  1 M. a) Si se sumerge un alambre de cobre, ¿se oxidará? Justifique la respuesta. b) Si el alambre fuese de oro, ¿se oxidará? Justifique la respuesta. c) Si se produce reacción, escriba y ajuste la ecuación correspondiente. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$

**29.-** En la tabla siguiente se indican los potenciales estándar de distintos pares en disolución acuosa  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0,14 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,34 \text{ V}$ . **a)** De estas especies, ¿cuál es la más oxidante? ¿cuál es la más reductora? **b)** Si se introduce una barra de plomo en una disolución acuosa de cada una de las siguientes sales:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{MgCl}_2$ , ¿en qué casos se depositará una capa de otro metal sobre la barra de plomo? Justifique la respuesta.

**30.-** Dados los valores de potencial de reducción estándar de los sistemas:  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ . Indique razonadamente: **a)** ¿Cuál es la especie química más oxidante entre las mencionadas anteriormente? **b)** ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion yoduro? **c)** ¿Es espontánea la reacción entre el yodo y el ion bromuro?

- 31.-** Se construye una pila conectando dos electrodos formados introduciendo una varilla de cobre en una disolución 1'0 M de  $\text{Cu}^{2+}$  y otra varilla de aluminio en una disolución de  $\text{Al}^{3+}$  1'0 M. **a)** Escriba las semirreacciones que se producen en cada electrodo, indicando razonadamente cuál será el cátodo y cuál el ánodo. **b)** Escriba la notación de la pila y calcule el potencial electroquímico de la misma, en condiciones estándar. Datos:  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1'67 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'35 \text{ V}$ .
- 32.-** Calcule: **a)** Los gramos de cinc depositados en el cátodo al pasar una corriente de 1'87 amperios durante 42'5 minutos por una disolución acuosa de  $\text{Zn}^{2+}$ . **b)** El tiempo necesario para producir 2'79 g de  $\text{I}_2$  en el ánodo al pasar una corriente de 1'75 amperios por una disolución acuosa de KI. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Zn} = 65'4$ ;  $\text{I} = 127$ .
- 33.-** En el cátodo de una cuba electrolítica se reduce la especie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , en medio ácido. Calcule: **a)** ¿Cuántos moles de electrones deben llegar al cátodo para reducir un mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ? **b)** Para reducir toda la especie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  presente en 20 mL de disolución, se requiere una corriente eléctrica de 2'2 amperios durante 15 minutos. Calcule la carga que se consume, expresada en Faraday, y deduzca cuál será la concentración inicial de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ .
- 34.-** Una corriente de 8A atraviesa durante dos horas dos celdas electrolíticas conectadas en serie que contienen sulfato de aluminio la primera y un sulfato de cobre la segunda. **a)** Calcule la cantidad de aluminio depositada en la primera celda. **b)** Sabiendo que en la segunda celda se han depositado 18'95 g de cobre, calcule el estado de oxidación en que se encontraba el cobre. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Al} = 27$ ;  $\text{Cu} = 63'5$ .
- 35.-** La notación de una pila electroquímica es:  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Ag}^+(1\text{M})/\text{Ag}$ . **a)** Calcule el potencial estándar de la pila. **b)** Escriba y ajuste la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila. **c)** Indique la polaridad de los electrodos. Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80\text{V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2'36\text{V}$ .
- 36.-** Una celda electrolítica contiene un litro de una disolución de sulfato de cobre (II). Se hace pasar una corriente de 2 A durante dos horas depositándose todo el cobre que había. Calcule: **a)** La cantidad de cobre depositado. **b)** La concentración de la disolución de sulfato de cobre inicial. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Cu} = 63'5$ .
- 37.-** Considerando condiciones estándar a 25 °C, justifique cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles sólo pueden llevarse a cabo por electrólisis: **a)**  $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$ . **b)**  $\text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$ . **c)**  $\text{Fe} + 2 \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cr}^{2+}$ . Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0'44 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'77 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0'77 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0'42\text{V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0'53 \text{ V}$ .