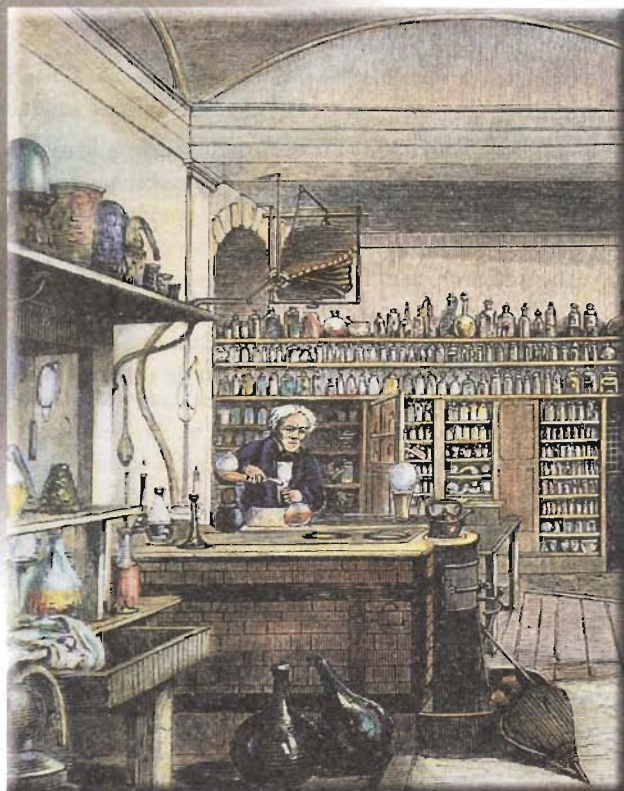


CAPÍTULO 19

Electroquímica



Michael Faraday, el padre de la electroquímica, trabajando en su laboratorio.

Introducción

La energía eléctrica es una de las formas de energía de mayor importancia práctica para la vida contemporánea. Un día sin energía eléctrica, ya sea por fallas de la compañía que suministra la luz o por falta de baterías, es inconcebible en nuestra sociedad tecnológica. El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química es la electroquímica.

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química. A este último proceso se le conoce como electrólisis.

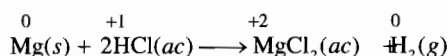
En este capítulo se explican los fundamentos y las aplicaciones de las celdas (pilas) electroquímicas, la termodinámica de las reacciones electroquímicas y las causas y la prevención de la corrosión por medios electroquímicos. También se analizan algunos procesos electrolíticos simples y los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

- 19.1** Reacciones redox
- 19.2** Celdas electroquímicas
- 19.3** Potenciales estándar de electrodo
- 19.4** Espontaneidad de las reacciones redox
- 19.5** Efecto de la concentración en la fem de la celda
- 19.6** Baterías
- 19.7** Corrosión
- 19.8** Electrólisis

19.1 Reacciones redox

La *electroquímica* es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química. Aunque las reacciones redox se estudiaron en el capítulo 4, es conveniente revisar algunos de los conceptos básicos que vuelven a aparecer en el presente capítulo.

En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra. La reacción entre el magnesio metálico y el ácido clorhídrico es un ejemplo de una reacción redox:



Recuerde que los números que aparecen encima de los símbolos de los elementos indican sus números de oxidación. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se distingue por un aumento en su número de oxidación. La reducción de un elemento implica una disminución en su número de oxidación debida a la ganancia de electrones. En la reacción anterior, el Mg metálico se oxida y los iones H⁺ se reducen; los iones Cl⁻ son espectadores.

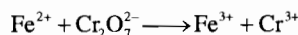
Balaneo de las ecuaciones redox

Las ecuaciones para las reacciones redox como la anterior son relativamente fáciles de balancear. Sin embargo, en la práctica nos enfrentamos con reacciones redox más complejas en las que participan oxianiones tales como cromato (CrO₄²⁻), dicromato (Cr₂O₇²⁻), permanganato (MnO₄⁻), nitrato (NO₃⁻) y sulfato (SO₄²⁻). En principio, es posible balancear cualquier reacción redox utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7, pero, si se emplean los métodos especiales para manejar las reacciones redox, es más fácil visualizar los procesos de transferencia de electrones. En esta sección se analizará uno de ellos, el llamado *método del ion-electrón*. En este método, la reacción global se divide en dos semirreacciones: la reacción de oxidación y la de reducción. Las ecuaciones de estas dos semirreacciones se balancean por separado y luego se suman para obtener la ecuación global balanceada.

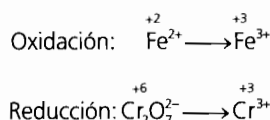


Suponga que se pide balancear la ecuación que representa la oxidación de los iones Fe²⁺ a Fe³⁺ por iones dicromato (Cr₂O₇²⁻) en medio ácido, si se sabe que los iones Cr₂O₇²⁻ se reducen a iones Cr³⁺. Para balancear la ecuación se siguen los pasos siguientes:

Paso 1: Escriba la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.



Paso 2. La ecuación se divide en dos semirreacciones.



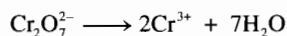
Paso 3. En cada semirreacción se balancean los átomos distintos de O y H.

La semirreacción de oxidación ya tiene balanceados los átomos de Fe. Para balancear los átomos de Cr, el Cr³⁺ se multiplica por dos en la semirreacción de reducción.

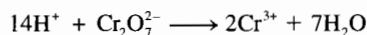


Paso 4. En las reacciones que se llevan a cabo en medio ácido, para balancear los átomos de O se agrega H₂O y para balancear los átomos de H se agrega H⁺.

Como la reacción transcurre en medio ácido, se agregan siete moléculas de H₂O al lado derecho de la semirreacción de reducción para balancear los átomos de O:

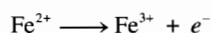


Para balancear los átomos de H, se agregan 14 iones H⁺ al lado izquierdo de la ecuación:



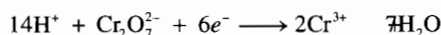
Paso 5. Para balancear las cargas se añaden electrones a un lado de cada semirreacción. Si es necesario, se iguala el número de electrones en las dos semirreacciones multiplicando una de ellas o ambas por los coeficientes apropiados.

Para la semirreacción de oxidación se escribe

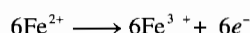


Se añade un electrón al lado derecho para que haya una carga de 2+ a cada lado de la semirreacción.

En la semirreacción de reducción hay 12 cargas netas positivas del lado izquierdo y sólo seis cargas positivas del lado derecho. Por tanto, se agregan seis electrones a la izquierda.

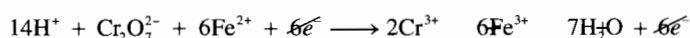


Para igualar el número de electrones en ambas semirreacciones, la semirreacción de oxidación se multiplica por seis:



Paso 6. Se suman las dos semirreacciones y se balancea la ecuación final por inspección. Los electrones a ambos lados de la ecuación se deben cancelar.

Al sumar las dos semirreacciones se obtiene



Los electrones se cancelan, y queda únicamente la ecuación iónica neta balanceada:



Paso 7. Se verifica que la ecuación contenga los mismos tipo y número de átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.

La inspección final muestra que la ecuación resultante está “atómica” y “eléctricamente” balanceada.

En las reacciones en medio alcalino, los átomos se balancean como se hizo en el paso 4 para un medio ácido. Luego, por cada ion H⁺ se debe agregar un número igual de iones OH⁻ en ambos lados de la ecuación. En el mismo lado de la ecuación donde aparezcan iones H⁺ y OH⁻, éstos se pueden combinar para dar agua. El ejemplo siguiente muestra el uso de este procedimiento.

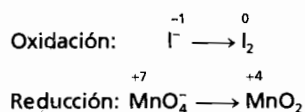
Ejemplo 19.1 Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I⁻) por el ion permanganato (MnO₄⁻) en una disolución básica para formar yodo molecular (I₂) y óxido de manganeso(IV) (MnO₂).

Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento para las reacciones en medio alcalino.

Paso 1: La ecuación sin balancear es



Paso 2: Las dos semirreacciones son



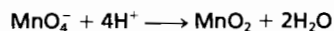
Paso 3: Se balancean los átomos de I en la semirreacción de oxidación:



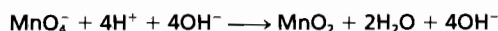
Paso 4: En la semirreacción de reducción, se añaden dos moléculas de H_2O del lado derecho de la ecuación para balancear los átomos de O:



Para balancear los átomos de H, se añaden cuatro iones H^+ del lado izquierdo de la ecuación:



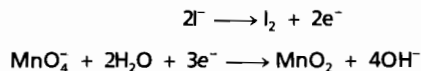
Como la reacción se lleva a cabo en medio básico y hay cuatro iones H^+ , se añaden cuatro iones OH^- en ambos lados de la ecuación:



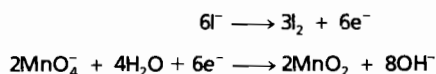
Se combinan los iones H^+ y OH^- para formar H_2O y se cancelan $2\text{H}_2\text{O}$ en ambos lados de la ecuación:



Paso 5: Enseguida se balancean las cargas de las dos semirreacciones de la siguiente manera:



Para igualar el número de electrones, la semirreacción de oxidación se multiplica por tres y la semirreacción de reducción se multiplica por dos:



Paso 6: Las dos semirreacciones se suman para dar



Al cancelar los electrones en ambos lados se obtiene



Paso 7: Se verifica que la ecuación quede balanceada en términos de átomos y de cargas.

Problemas similares: 19.1, 9.2.

Ejercicio Balancee de la siguiente ecuación la reacción en medio ácido por el método del ion electrón:



19.2 Celdas electroquímicas

En la sección 4.4 se vio que al sumergir una pieza de zinc metálico en una disolución de CuSO_4 , el metal se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico (véase la figura 4.9):



Los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Zn) al agente oxidante (Cu^{2+}) en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (por ejemplo, un alambre metálico). A medida que progresa la reacción, se establece un flujo constante de electrones que genera electricidad (esto es, produce trabajo eléctrico como el que impulsa a un motor).

Una **celda electroquímica** es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. (Esta celda también se conoce como *celda galvánica* o *voltaica*, en honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo.) Los componentes fundamentales de las celdas electroquímicas se ilustran en la figura 19.1. Una barra de zinc metálico se sumer-



Celdas galvánicas

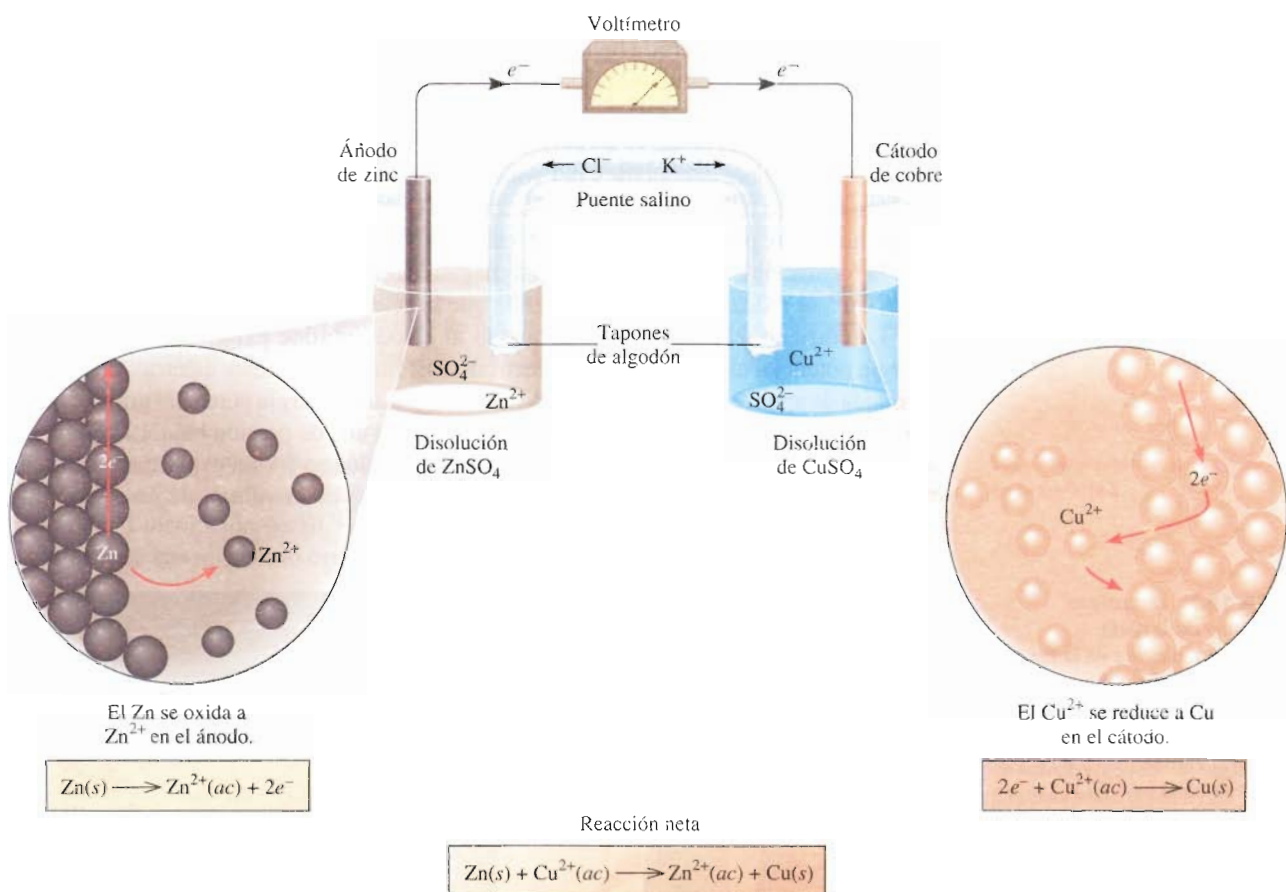


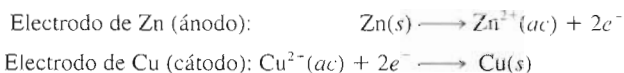
FIGURA 19.1 Una celda electroquímica. El puente salino (un tubo en U invertido) contiene una disolución de KCl que proporciona un medio conductor eléctrico entre las dos disoluciones. Los orificios del tubo en U se taponan con bolas de algodón para evitar que la disolución de KCl fluya hacia los recipientes, al tiempo que se permite el paso de aniones y cationes. Los electrones fluyen por afuera desde el electrodo de Zn (el ánodo) hacia el electrodo de Cu (el cátodo).

Alfabéticamente, el ánodo precede al cátodo y la oxidación precede a la reducción. En consecuencia, en el ánodo es donde sucede la oxidación y en el cátodo la reducción.

Las reacciones de semicelda son semejantes a las semirreacciones discutidas anteriormente.

ge en una disolución de ZnSO₄ y una barra de cobre se sumerge en una disolución de CuSO₄. El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn²⁺ y la reducción de Cu²⁺ a Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo. Las barras de zinc y cobre serían los *electrodos*. Esta distribución particular de electrodos (Zn y Cu) y de disoluciones (ZnSO₄ y CuSO₄) se conoce como celda de Daniell. En una celda electroquímica, el **ánodo** es, por definición, *el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación*, y el **cátodo** es *el electrodo donde se efectúa la reducción*.

En la celda de Daniell, *las reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos*, es decir, las **reacciones de semicelda**, son



Observe que los iones Cu²⁺ reaccionarán directamente con la barra de zinc, a menos que las disoluciones estén separadas:

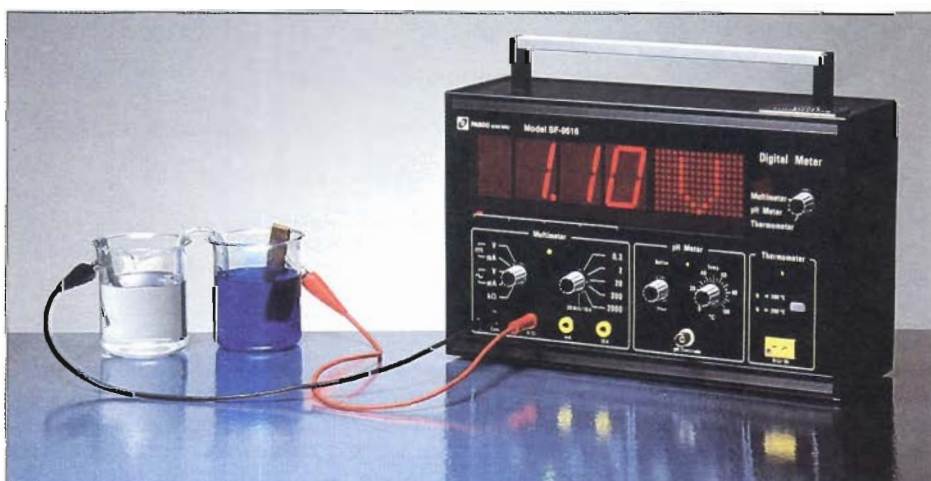


pero no se obtendría trabajo eléctrico útil.

Para completar el circuito eléctrico, las disoluciones se deben conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los cationes y aniones desde un compartimiento al otro. Este requisito se cumple con un *punte salino*, que en su forma más simple es un tubo en forma de U invertida lleno con una disolución de un electrólito inerte como KCl o NH₄NO₃, cuyos iones no reaccionarán con los iones de la disolución o con los electrodos (véase la figura 19.1). Durante el curso de la reacción redox global, los electrones fluyen externamente desde el ánodo (electrodo de Zn) hacia el cátodo (electrodo de Cu) a través del alambre conductor y del voltímetro. En la solución, los cationes (Zn²⁺, Cu²⁺ y K⁺) se mueven hacia el cátodo y los aniones (SO₄²⁻ y Cl⁻) se dirigen hacia el ánodo. Sin el puente salino, pronto se acumularían cargas positivas en el compartimiento del ánodo (por la formación de iones Zn²⁺) y cargas negativas en el del cátodo (cuando parte de los iones Cu²⁺ se reducen a Cu), impidiendo que la celda funcione.

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional, o al flujo de gas desde una zona de presión elevada a una de presión baja. La *diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo* se mide en forma experimental con un voltímetro (figura 19.2), donde la lectura (en voltios) es el **voltaje de la celda**. Éste

FIGURA 19.2 Dispositivo experimental de la celda electroquímica descrita en la figura 19.1. Observe que el tubo en U (el puente salino) conecta a los dos vasos. Cuando las concentraciones de ZnSO₄ y CuSO₄ son 1 molar (1 M) a 25°C, el voltaje de la celda es 1.10 V.



también se denomina con los términos de *fuerza electromotriz o fem (E)* y *potencial de celda*. Más adelante se verá que el voltaje de una celda depende no sólo de la naturaleza de los electrodos y de los iones, sino también de sus concentraciones y de la temperatura a la cual funciona la celda.

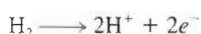
La notación convencional para representar las celdas electroquímicas es un *diagrama de celda*. Para la celda de Daniell que se ilustra en la figura 19.1, y suponiendo que las concentraciones de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} son 1 M, el diagrama de la celda es:



La línea vertical simple representa los límites de las fases. Por ejemplo, el electrodo de zinc es un sólido y los iones Zn^{2+} (del $ZnSO_4$) están en disolución. Para representar el límite de las fases se traza una línea entre Zn y Zn^{2+} . La doble línea vertical representa el puente salino. Por convención, el ánodo se escribe primero a la izquierda y los demás componentes aparecen en el mismo orden en que se encontrarían al moverse del ánodo al cátodo.

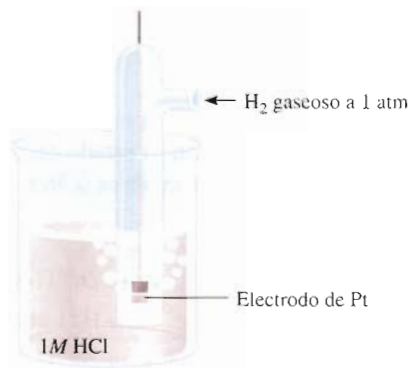
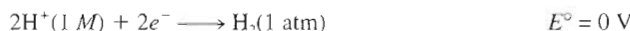
19.3 Potenciales estándares de electrodo

Cuando las concentraciones de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} son 1.0 M, el voltaje o fem de la celda de Daniell es 1.10 V a 25°C (véase la figura 19.2). Este voltaje debe tener una relación directa con las reacciones redox, pero ¿cómo? Así como la reacción global de la celda puede considerarse como la suma de dos reacciones de semicelda, es posible tratar la fem medida en la celda como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu. Conociendo uno de ellos, el otro se obtiene por sustracción (de 1.10 V). Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero si arbitrariamente se asigna el valor de cero a un electrodo particular éste se puede usar para determinar los potenciales relativos de otros electrodos. El electrodo de hidrógeno que se muestra en la figura 19.3 sirve de referencia para este fin. En una disolución de ácido clorhídrico se burbujea hidrógeno gaseoso a 25°C. El electrodo de platino tiene dos funciones. Primero, proporciona la superficie en la que pueden disociarse las moléculas de hidrógeno:



Segundo, sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

En condiciones de estado estándar (cuando la presión de H_2 es 1 atm y la concentración de la disolución de HCl es 1 M), el potencial para la reducción de H^+ a 25°C se define *exactamente* como cero:

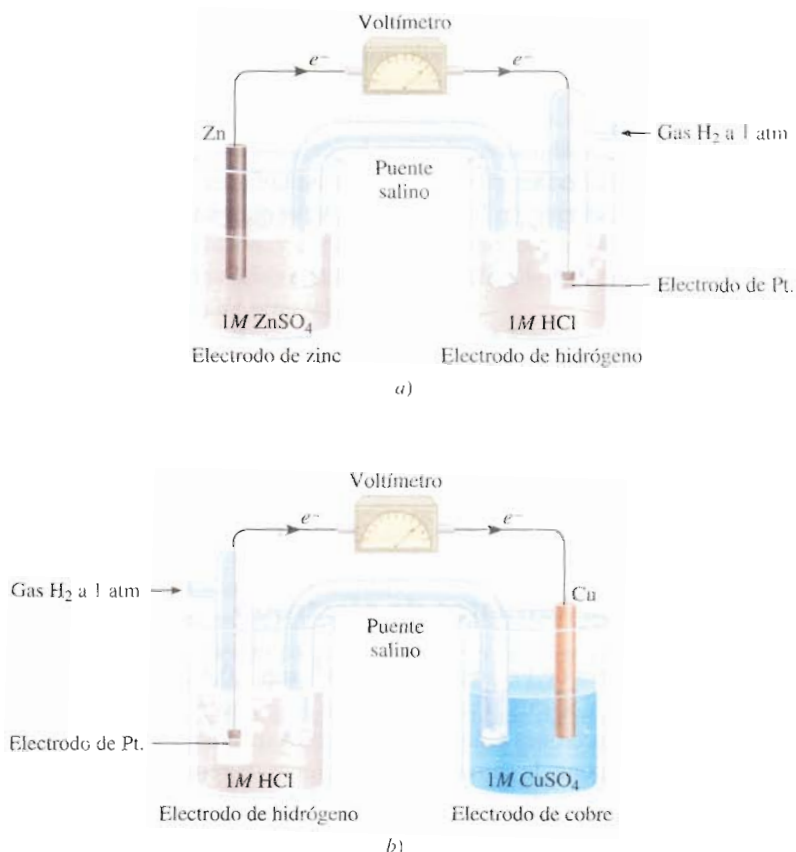


La elección de una referencia arbitraria para medir el potencial de electrodo es análoga a tomar la superficie del océano como referencia para la altitud, a la que se asigna un valor de cero metros; por tanto, cualquier altitud en la Tierra se define como un cierto número de metros por arriba o por debajo del nivel del mar.

Los estados estándares se definen en la tabla 18.2.

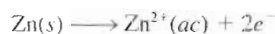
FIGURA 19.3 Un electrodo de hidrógeno operando en condiciones de estado estándar. El hidrógeno gaseoso se burbujea a una presión de 1 atm en una disolución de HCl 1 M. El electrodo de platino es parte del electrodo de hidrógeno.

FIGURA 19.4 a) Una celda que consta de un electrodo de zinc y de un electrodo de hidrógeno. b) Una celda compuesta de un electrodo de cobre y de un electrodo de hidrógeno. Las dos celdas operan en condiciones estándares. Observe que el EEH actúa como cátodo en a) y como ánodo en b).

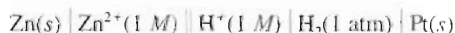


El exponente “°” denota condiciones de estado estándar, y E° es el *potencial estándar de reducción*, o el voltaje en un electrodo asociado con una reacción de reducción cuando todos los solutos son 1 M y todos los gases están a 1 atm. Así, el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es cero. El electrodo de hidrógeno se conoce como *electrodo estándar de hidrógeno (EEH)*.

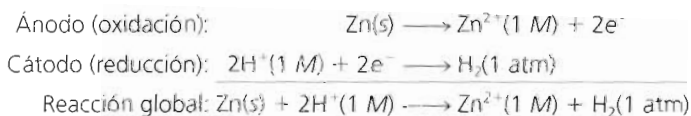
El EEH sirve para medir los potenciales de otros electrodos. Por ejemplo, la celda electroquímica de la figura 19.4a tiene un electrodo de zinc y un EEH. Aquí, el electrodo de zinc es el ánodo y el EEH es el cátodo. Esto se deduce porque la masa del electrodo de zinc disminuye durante la operación de la celda, que es congruente con la pérdida de zinc hacia la disolución debida a la reacción de oxidación:



El diagrama de la celda es



Corno ya se dijo, el electrodo de Pt proporciona la superficie en la que se lleva a cabo la reducción. Cuando todos los reactivos están en su estado estándar (es decir, el H_2 está a 1 atm y los iones H^+ y Zn^{2+} a 1 M), la fem de la celda es 0.76 V a 25°C. Las reacciones de semicelda se escriben de la forma siguiente:



Por convención, la *fem estándar* de la celda, E_{celda}° , que resulta de las contribuciones del ánodo y del cátodo, está dada por

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \tag{19.1}$$

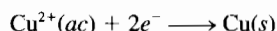
donde $E_{\text{cátodo}}^{\circ}$ y $E_{\text{ánodo}}^{\circ}$ son los potenciales estándares de reducción de los electrodos. La celda de Zn-EEH se escribe como

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

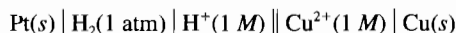
$$0.76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

El subíndice H^+/H_2 representa $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ y el subíndice Zn^{2+}/Zn representa la reacción $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$. Por tanto, el potencial estándar de reducción del zinc, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, es -0.76 V .

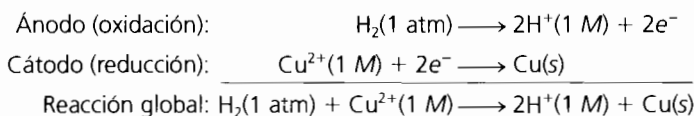
El potencial estándar de reducción del cobre se obtiene de la misma manera, con una celda formada por un electrodo de cobre y un EEH (figura 19.4b). En este caso, el electrodo de cobre es el cátodo, porque aumenta su masa durante la operación de la celda, como predice la reacción de reducción:



El diagrama de la celda es



y las reacciones de semicelda son



En condiciones de estado estándar y a 25°C , la fem de la celda es 0.34 V , así que se escribe

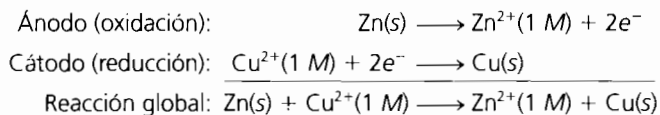
$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$0.34 \text{ V} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ}$$

$$= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0$$

En este caso, el potencial estándar de reducción del cobre $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$, es 0.34 V , donde el subíndice representa la reacción $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$.

Para la celda de Daniell representada en la figura 19.1, ahora es posible escribir:



La fem de la celda es:

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

$$= 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V})$$

$$= 1.10 \text{ V}$$

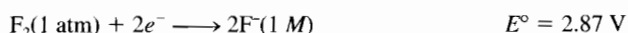
Este ejemplo muestra cómo utilizar el *signo* de la fem de una celda para predecir si una reacción redox es espontánea. En condiciones de estado estándar para reactivos y productos, la reacción redox es espontánea, tal como se escribe, si la fem estándar de la celda es positiva. Si la fem es negativa, la reacción es espontánea en la dirección opuesta. Es importante recordar que un E°_{celda} negativo *no* significa que una reacción redox no va a suceder al mezclar los reactivos en concentración 1 M. Tan sólo indica que el equilibrio de la reacción estará desplazado a la izquierda. Más adelante se estudia en este capítulo la relación entre E°_{celda} , ΔG° y K .

Los potenciales estándar de reducción de varias reacciones de semicelda se dan en la tabla 19.1. Por definición, el E° del EEH tiene un valor de 0.00 V. Por debajo del EEH aumentan los potenciales estándares negativos, y por arriba de él aumentan los potenciales estándares positivos. En los cálculos, es importante entender los siguientes puntos acerca de esta tabla:

La serie de actividad de la figura 4.15 se basa en los datos que se dan en la tabla 19.1.



- El valor de E° se aplica a las reacciones de semicelda que se leen de izquierda a derecha.
- Cuanto más positivo sea el E° , mayor será la tendencia de la sustancia a reducirse. Por ejemplo, el E° de la reacción de semicelda

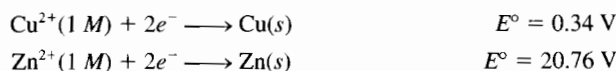


es el valor de E° positivo más alto de todas las reacciones de semicelda. Así que el F_2 es el agente oxidante *más fuerte*, porque es el que tiene más tendencia a reducirse. En el otro extremo, se encuentra la semirreacción



que tiene el valor de E° más negativo. Por lo que el Li^+ es el agente oxidante *más débil*, porque es la especie más difícil de reducir. Puesto de otro modo, se dice que el F^- es el agente reductor más débil y el Li metálico es el agente reductor más fuerte. En condiciones de estado estándar, la fuerza de los agentes oxidantes (las especies que están del lado izquierdo de las semirreacciones en la tabla 19.1) aumenta de abajo hacia arriba, y la de los agentes reductores (las especies que están al lado derecho de las semirreacciones) aumenta de arriba hacia abajo.

- Las reacciones de semicelda son reversibles. Dependiendo de las condiciones, cualquier electrodo puede actuar como cátodo o como ánodo. Antes se vio que el EEH es el cátodo (el H^+ se reduce a H_2) cuando se acopla con zinc en una celda, y se convierte en el ánodo de la celda (el H_2 se oxida a H^+) cuando está frente al cobre.
- En condiciones de estado estándar, cualquier especie que está a la izquierda en una reacción de semicelda dada reaccionará en forma espontánea con la especie que esté a la derecha en cualquier reacción de semicelda que se ubique *por debajo de ella* en la tabla 19.1. Este principio se llama a veces la *regla diagonal*. En la celda electroquímica de Daniell



observamos que la sustancia que está a la izquierda en la primera reacción de semicelda es el Cu^{2+} , y la sustancia que está a la derecha en la segunda reacción de semicelda es el Zn. Por consiguiente, como se vio antes, el Zn reducirá espontáneamente al Cu^{2+} para formar Zn^{2+} y Cu.

- El cambio en los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda *no* afecta el valor de E° porque los potenciales de electrodo son propiedades intensivas.

Tabla 19.1 Potenciales estándares de reducción a 25°C

Semirreacción	$E^\circ(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$	+2.87
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Au}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$	+1.07
$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$	+0.92
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$	+0.68
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.59
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$	+0.53
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	+0.22
$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{ac})$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	+0.13
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Be}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{K}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

Fuerza oxidante creciente

Fuerza reductora creciente

* En todas las semirreacciones, la concentración de las especies disueltas es 1 M y la presión es de 1 atm para los gases. Éstos son los valores del estado estándar.

Esto significa que el valor de E° no se modifica por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de disolución. Por ejemplo,



pero el E° no cambia si la semirreacción se multiplica por dos:

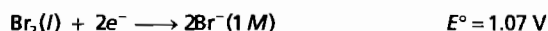


- Al igual que ΔH , ΔG y ΔS , el signo de E° cambia cuando se invierte la reacción, pero su magnitud permanece igual.

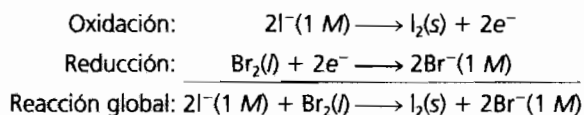
Como se muestra en los siguientes ejemplos, la tabla 19.1 permite predecir el resultado de las reacciones redox en condiciones de estado estándar, ya sea que se lleven a cabo en una celda electroquímica, donde los agentes oxidante y reductor están físicamente separados, o en un vaso de precipitados, donde los reactivos están mezclados.

Ejemplo 19.2 Prediga lo que sucederá si se añade bromo molecular (Br_2) a una disolución que contenga NaCl y NaI a 25°C . Suponga que todas las especies están en su estado estándar.

Razonamiento y solución Para predecir cuál reacción redox se llevará a cabo, se deben comparar los potenciales estándares de reducción de las siguientes reacciones de semicelda:



Aplicando la regla diagonal, se ve que el Br_2 oxidará al I^- , pero no al Cl^- ; por tanto, la única reacción redox que ocurrirá en condiciones de estado estándar es



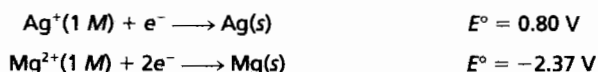
Comentario Observe que los iones Na^+ son inertes y no intervienen en la reacción redox.

Problemas similares: 19.14, 19.17.

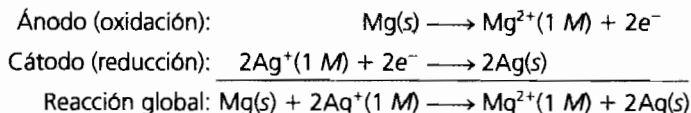
Ejercicio ¿El Sn puede reducir al $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ en condiciones de estado estándar?

Ejemplo 19.3 Una celda galvánica se compone de un electrodo de Mg en una disolución 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Ag en una disolución 1.0 M de AgNO_3 . Calcule la fem estándar de esta celda electroquímica a 25°C .

Razonamiento y solución En la tabla 19.1 se encuentran los potenciales estándares de reducción de los dos electrodos:



Aplicando la regla diagonal, se ve que la Ag^+ oxidará al Mg :



Observe que la reacción de reducción de la Ag^+ se multiplicó por dos para balancear la ecuación global. Esto es válido porque al ser E° una propiedad intensiva, su valor no se modifica con este procedimiento. La fem de la celda se calcula por medio de la ecuación (19.1) y la tabla 19.1:

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^\circ &= E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ \\ &= 0.80\text{ V} - (-2.37\text{ V}) \\ &= 3.17\text{ V} \end{aligned}$$

Comentario El valor positivo de E° indica que la reacción de la celda es espontánea.

Problemas similares: 19.11, 19.12.

Ejercicio ¿Cuál es la fem estándar de una celda electroquímica compuesta de un electrodo de Cd en una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M y un electrodo de Cr en una disolución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 1.0 M?

19.4 Espontaneidad de las reacciones redox

El siguiente paso es ver cómo se relaciona el E_{celda}° con algunas cantidades termodinámicas, tales como ΔG° y K . En una celda electroquímica, la energía química se transforma en energía eléctrica que, en este caso, es el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica total (en culombios) que pasa a través de la celda:

$$\begin{aligned} \text{energía eléctrica} &= \text{voltios} \times \text{culombios} \\ &= \text{joules} \end{aligned}$$

La carga total está determinada por el número de moles de electrones (n) que pasan a través del circuito. Por definición:

$$\text{carga total} = nF$$

donde F , la constante de Faraday,¹ es la carga eléctrica contenida en 1 mol de electrones. Experimentalmente se ha encontrado que **1 faraday equivale a 96 485.3 culombios**, o 96 500 culombios, redondeando a tres cifras significativas. Así,

n es el número de moles de electrones transferidos entre el agente reductor y el agente oxidante en la ecuación de la reacción redox global.

¹ Michael Faraday (1791-1867). Químico y físico inglés, a quien muchos consideran el científico experimental más grande del siglo XIX. Comenzó como aprendiz de encuadernador a la edad de 13 años, pero se interesó en la ciencia después de leer un libro de química. Faraday inventó el motor eléctrico y fue el primero en demostrar el principio que rige a los generadores eléctricos. Además de contribuir con aportaciones extraordinarias en los campos de la electricidad y el magnetismo, también incursionó en la actividad óptica y descubrió y le dio nombre al benceno.

$$1 F = 96\,500 \text{ C/mol}$$

Puesto que

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$$

las unidades de faraday también se expresan como

$$1 F = 96\,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol}$$

La fem medida es el voltaje *máximo* que se puede alcanzar en la celda. Este valor permite calcular la cantidad máxima de energía eléctrica que es posible obtener de la reacción química. Esta energía se utiliza para hacer trabajo eléctrico (w_{ele}), así que

$$\begin{aligned} w_{\text{máx}} &= w_{\text{ele}} \\ &= -nFE_{\text{celda}} \end{aligned}$$

El signo convencional para el trabajo eléctrico es el mismo que el del trabajo P-V que se estudió en la sección 6.7.

donde $w_{\text{máx}}$ es la cantidad máxima de trabajo que se puede hacer. El signo negativo indica que el sistema hace el trabajo eléctrico sobre los alrededores. En el capítulo 18 se definió la energía libre como la energía disponible para hacer trabajo. Concretamente, el cambio de energía libre (ΔG) representa la cantidad máxima de trabajo útil que es posible obtener de una reacción:

$$\Delta G = w_{\text{máx}}$$

Por tanto, se escribe

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \quad (19.2)$$

Para un proceso espontáneo, n y F son cantidades positivas y ΔG es negativa, así que el E_{celda} debe ser positivo. Para las reacciones en las que los reactivos y productos están en sus estados estándares, la ecuación (19.2) se transforma en

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{celda}}^\circ \quad (19.3)$$

Al igual que en las ecuaciones (18.9) y (18.10), las unidades de ΔG° y ΔG en las ecuaciones (19.2) y (19.3) son kJ/mol.

De nuevo, el E_{celda}° es positivo para un proceso espontáneo.

Ahora se puede relacionar el E_{celda}° con la constante de equilibrio (K) de una reacción redox. En la sección 18.5 se explicó que el cambio de energía libre estándar ΔG° de una reacción está relacionado con su constante de equilibrio de la forma siguiente [véase la ecuación (18.10)]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Por consiguiente, si se combinan las ecuaciones (19.3) y (18.10) se obtiene

$$-nFE_{\text{celda}}^\circ = -RT \ln K$$

Resolviendo el E_{celda}°

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (19.4)$$

Cuando $T = 298 \text{ K}$, la ecuación (19.4) se simplifica sustituyendo los valores de R y F :

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^\circ &= \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96\,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K \\ &= \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \end{aligned} \quad (19.5)$$

Tabla 19.2 Relación entre ΔG° , K y E°_{celda}

ΔG°	K	E°_{celda}	Reacción en condiciones de estado estándar
Negativo	> 1	Positivo	Espontánea
0	$= 1$	0	En equilibrio
Positivo	< 1	Negativo	No es espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.

Aplicando el logaritmo base 10, la ecuación (19.5) quedaría expresada como

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \tag{19.6}$$

Por tanto, si se conoce cualquiera de las tres cantidades ΔG° , K o E°_{celda} , es posible calcular las otras dos con las ecuaciones (18.10), (19.3) o (19.4), como se muestra en la figura 19.5. En la tabla 19.2 se resumen las relaciones entre ΔG° , K y E°_{celda} que permiten establecer la espontaneidad de una reacción redox. Para simplificar, se omitirá el subíndice “celdas” en las expresiones E° y E .

En los ejemplos 19.4 y 19.5 se aplica la ecuación (19.5).

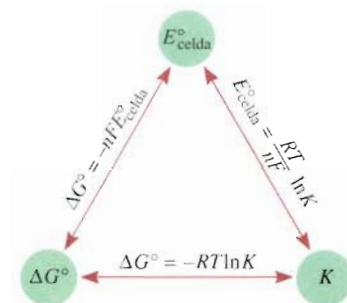
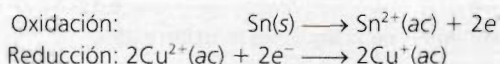


FIGURA 19.5 Relación entre E°_{celda} , K y ΔG° .

Ejemplo 19.4 Calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente a 25°C:



Razonamiento y solución Para calcular la constante de equilibrio se necesita conocer el E° de la celda formada por los pares Sn^{2+}/Sn y Cu^{2+}/Cu . Las dos semirreacciones para el proceso global son



En la tabla 19.1 se encuentra que el $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14 \text{ V}$ y $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.15 \text{ V}$. Por tanto

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \\ &= 0.15 \text{ V} - (-0.14 \text{ V}) \\ &= 0.29 \text{ V} \end{aligned}$$

La ecuación (19.5) se puede expresar como

$$\ln K = \frac{nE^\circ}{0.0257 \text{ V}}$$

En la reacción global se encuentra que $n = 2$, por tanto

$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{(2)(0.29 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}} = 22.6 \\ K &= e^{22.6} = 6.5 \times 10^9 \end{aligned}$$

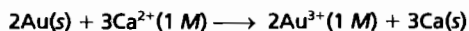
Debido a que esta reacción no se realiza en una celda electroquímica, se omiten los términos E_{catodo} y $E_{\text{ánodo}}$.

Problemas similares: 19.21, 19.22.

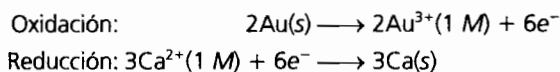
Ejercicio Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C:



Ejemplo 19.5 Calcule el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 25°C:



Razonamiento y solución Para calcular el ΔG° de la reacción se necesita conocer el valor del E° del proceso redox. Primero se divide la reacción global en las semirreacciones:



En la tabla 19.1 se encuentra que $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^\circ = 1.50\text{ V}$ y $E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^\circ = -2.87\text{ V}$. Por consiguiente

$$\begin{aligned} E^\circ &= E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^\circ - E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^\circ \\ &= 2.87\text{ V} - 1.50\text{ V} \\ &= -4.37\text{ V} \end{aligned}$$

Ahora, usando la ecuación (19.3):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

La reacción global muestra que $n = 6$, así que

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(6)(96\,500\text{ J/V} \cdot \text{mol})(-4.37\text{ V}) \\ &= 2.53 \times 10^6\text{ J/mol} \\ &= 2.53 \times 10^3\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Comentario El alto valor positivo de ΔG° indica que la reacción no es espontánea en las condiciones de estado estándar a 25°C.

Problema similar: 19.24.

Ejercicio Calcule el ΔG° de la siguiente reacción a 25°C



19.5 Efecto de la concentración en la fem de la celda

Hasta ahora, la discusión se ha enfocado en las reacciones redox en las que los reactivos y productos están en sus estados estándares, pero a menudo es difícil, y a veces imposible, mantener estas condiciones. No obstante, existe una relación matemática entre la fem de una celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción redox en condiciones que no corresponden al estado estándar. Esta ecuación se desarrolla a continuación.

La ecuación de Nernst

Considere una reacción redox del tipo



De la ecuación (18.9)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Puesto que $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, la ecuación anterior se expresa como

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Dividiendo la ecuación entre $-nF$, se obtiene

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \tag{19.7}$$

donde Q es el cociente de la reacción (véase la sección 14.4). La ecuación (19.7) se conoce como **ecuación de Nernst**.² A 298 K, la ecuación se expresa como

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \tag{19.8}$$

o, empleando el logaritmo en base 10 de Q , la ecuación (19.8) quedaría expresada como:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \tag{19.9}$$

En el equilibrio no hay transferencia neta de electrones, de modo que $E = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio.

La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y los productos en una reacción redox. Por ejemplo, para la celda de Daniell de la figura 19.1



La ecuación de Nernst para esta celda a 25°C se escribe como

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Si el cociente $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ es menor que 1, el $\ln ([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$ es un número negativo, y el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior es positivo. En esta condición, E es mayor que la fem estándar, E° . Si el cociente es mayor que 1, E es menor que E° .

El siguiente ejemplo muestra el uso de la ecuación de Nernst.

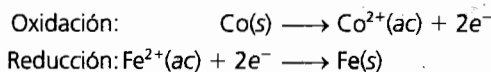
Recuerde que las concentraciones de los sólidos puros (y de los líquidos puros) no aparecen en la expresión para Q .

Ejemplo 19.6 Prediga si la siguiente reacción procederá espontáneamente a 298 K tal como está escrita:



dado que $[\text{Co}^{2+}] = 0.15 \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 0.68 \text{ M}$.

Razonamiento y solución Para determinar si la reacción es espontánea se puede utilizar el valor de E . Para ello, es necesario conocer los valores de E° y $\ln Q$ en la ecuación de Nernst. Las semirreacciones son



² Walter Hermann Nernst (1864-1941). Químico y físico alemán. El trabajo de Nernst se relacionó principalmente con las disoluciones de electrolitos y la termodinámica. Inventó también un piano eléctrico, y en 1920 recibió el Premio Nobel de Química por su contribución a la termodinámica.

En la tabla 19.1 se encuentra que $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} = -0.28 \text{ V}$ y $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$. Por tanto, la fem estándar es

$$\begin{aligned} E^{\circ} &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} \\ &= -0.44 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) \\ &= -0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

De la ecuación (19.8) se obtiene

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.15}{0.68} \\ &= -0.16 \text{ V} + 0.019 \text{ V} \\ &= -0.14 \text{ V} \end{aligned}$$

Problemas similares: 19.29, 19.30.

Dado que el E es negativo, la reacción *no* es espontánea en la dirección descrita.

Ejercicio La siguiente reacción ¿procederá espontáneamente a 25°C , dado que $[\text{Fe}^{2+}] = 0.60 \text{ M}$ y $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$?



Ahora suponga que se quiere determinar la proporción de $[\text{Co}^{2+}]$ a $[\text{Fe}^{2+}]$ para que la reacción del ejemplo 19.6 se lleve a cabo espontáneamente. En la ecuación (19.8):

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Cuando $E = 0$, $Q = K$.

El valor de E se iguala a cero, que corresponde a la condición de equilibrio.

$$\begin{aligned} 0 &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= -12.5 \\ \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= e^{-12.5} = K \end{aligned}$$

o

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

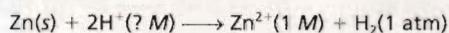
Así, para que la reacción sea espontánea, la proporción $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ debe ser menor que 4×10^{-6} .

Como se muestra en el ejemplo siguiente, si en la reacción de la celda participan gases, sus concentraciones deben expresarse en atm.

Ejemplo 19.7 Considere la celda electroquímica que se muestra en la figura 19.4a. En un cierto experimento, se encontró que la fem (E) de la celda era 0.54 V a 25°C . Suponga que $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ y $P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$. Calcule la concentración molar de H^+ .

Razonamiento y solución Ésta es una aplicación de la ecuación de Nernst. Observe que la concentración del componente gaseoso se expresa en atmósferas.

La reacción global de la celda es



Como se vio antes (página 773), la fem estándar de la celda es 0.76 V. De la ecuación (19.8), se obtiene

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0.54 \text{ V} = 0.76 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$-0.22 \text{ V} = -\frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$17.1 = \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$17.1 = -2 \ln [\text{H}^+]$$

$$\ln [\text{H}^+] = -8.6$$

$$[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-4} M$$

Ejercicio ¿Cuál es la fem de una celda compuesta de una semicelda de Cd²⁺/Cd y de una semicelda de Pt/H⁺/H₂, si [Cd²⁺] = 0.20 M, [H⁺] = 0.16 M y P_{H₂} = 0.80 atm?

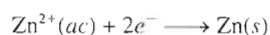
Problema similar: 19.32.

En el ejemplo anterior se mostró que una celda electroquímica donde participan iones H⁺ en la reacción de celda puede servir para medir [H⁺] o pH. El potenciómetro descrito en la sección 15.3 se basa en este principio, pero, por cuestiones prácticas, los electrodos que se utilizan en los potenciómetros son muy distintos al electrodo de zinc y al EEH de una celda electroquímica (figura 19.6).

Celdas de concentración

Como el potencial de electrodo depende de las concentraciones de los iones, es factible construir una celda con dos semiceldas hechas del mismo material, pero que tengan distinta concentración iónica. A este tipo de celda se le conoce como *celda de concentración*.

Considere el caso en el que se sumergen electrodos de zinc en dos disoluciones acuosas de sulfato de zinc 0.10 M y 1.0 M. Las dos disoluciones se conectan con un puente salino, y los electrodos se unen con un trozo de alambre, como en el diagrama de la figura 19.1. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, la tendencia para la reducción

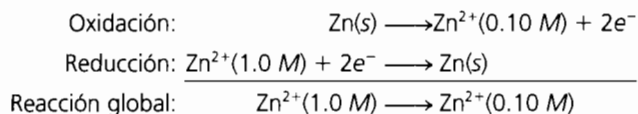


aumenta con la concentración de los iones Zn²⁺. Por consiguiente, la reducción se llevará a cabo en el compartimiento más concentrado y la oxidación se producirá en el lado más diluido. El diagrama de la celda es



FIGURA 19.6 Un electrodo de vidrio que se emplea junto con un electrodo de referencia en un potenciómetro.

y las semirreacciones son



La fem de la celda es

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{dil}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{conc}}}$$

donde los subíndices “dil” y “conc” se refieren a las concentraciones 0.10 M y 1.0 M, respectivamente. El E° de esta celda es cero (porque la celda tiene el mismo tipo de electrodos y de iones), de modo que

$$\begin{aligned} E &= 0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.10}{1.0} \\ &= 0.0296 \text{ V} \end{aligned}$$

La fem de las celdas de concentración suele ser pequeña, y va disminuyendo continuamente durante la operación de la celda a medida que se igualan las concentraciones iónicas en los dos compartimientos. Cuando éstas son iguales, el E se hace cero y ya no se observan cambios.

Una célula biológica es comparable con una celda de concentración cuando se necesita calcular su *potencial de membrana*. Éste es el potencial eléctrico que existe a través de la membrana de distintos tipos de células como, por ejemplo, las células musculares y las células nerviosas. El potencial de membrana es el responsable de la propagación de los impulsos nerviosos y del latido cardíaco.* Siempre que haya distintas concentraciones del mismo tipo de ion dentro y fuera de una célula se establece un potencial de membrana. Por ejemplo, las concentraciones de los iones K^{+} en el interior y exterior de una célula nerviosa** son de 400 mM y 15 mM, respectivamente. Si esta situación se trata como una celda de concentración y se aplica la ecuación de Nernst, se escribe

1 mM = 1×10^{-3} M.

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{1} \ln \frac{[\text{K}^{+}]_{\text{ex}}}{[\text{K}^{+}]_{\text{in}}} \\ &= -(0.0257 \text{ V}) \ln \frac{15}{400} \\ &= 0.084 \text{ V o } 84 \text{ mV} \end{aligned}$$

donde “ex” e “in” significan el exterior y el interior de la célula. Observe que el E° se ha igualado a cero porque está implicado el mismo tipo de ion. Así, a través de la membrana existe un potencial eléctrico de 84 mV debido a la diferencia de concentración de los iones K^{+} .

19.6 Baterías

Una **batería** es una celda electroquímica, o un conjunto de celdas electroquímicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje cons-

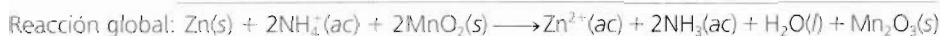
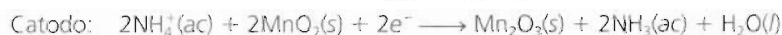
* *N. de las T:* La propagación del potencial de acción (impulso nervioso), es un proceso complejo. El potencial de acción mismo es un ciclo de despolarización, hiperpolarización y regreso al estado de reposo (potencial de membrana o potencial de reposo). Los cambios eléctricos, debidos principalmente al aumento transitorio en la conductancia de iones Na^{+} y luego de K^{+} a través de la membrana, dan lugar a la generación y conducción de los potenciales de acción en las membranas de las células nerviosas.

** *N. de las T:* En este caso, el axón gigante de calamar.

tante. Aunque, en principio, una batería funciona igual que las celdas electroquímicas descritas en la sección 19.2, la batería tiene la ventaja de que posee todos los componentes necesarios y no precisa de aditamentos auxiliares como los puentes salinos. En esta sección se describen los tipos de baterías más comunes.

La batería de celda seca

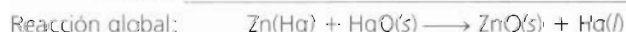
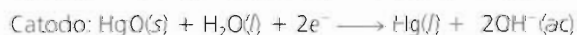
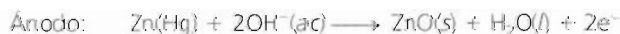
Las celdas secas no tienen un componente fluido. La más común es la *celda de Leclanché* que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. El ánodo de la celda es un contenedor de zinc que está en contacto con dióxido de manganeso (MnO₂) y un electrólito. El electrólito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de zinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas (figura 19.7). El cátodo es una barra de carbón inmersa en el electrólito en el centro de la celda. Las reacciones de la celda son:



En realidad, esta ecuación es una simplificación de un proceso más complejo. El voltaje que produce una celda seca es de aproximadamente 1.5 V.

La batería de mercurio

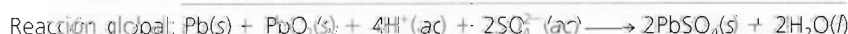
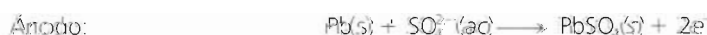
La batería de mercurio tiene muchas aplicaciones en medicina y en la industria electrónica, pero es más costosa que la celda seca común. Está contenida en un cilindro de acero inoxidable y se compone de un ánodo de zinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrólito fuertemente alcalino de óxido de zinc y óxido de mercurio(II) (figura 19.8). Las reacciones de la celda son



Como no hay cambios en la composición del electrólito durante la operación de la celda —en la reacción global de la celda tan sólo participan sustancias sólidas— la batería de mercurio suministra un voltaje más constante (1.35 V) que la celda de Leclanché. También tiene una capacidad considerablemente mayor y una vida más larga. Estas cualidades hacen que la batería de mercurio sea ideal para marcapasos, aparatos auditivos, relojes eléctricos y fotómetros.

El acumulador de plomo

La batería o el acumulador de plomo que se usa comúnmente en los automóviles está formada(o) de seis celdas idénticas ensambladas en serie. Cada celda tiene un ánodo de plomo y un cátodo hecho de dióxido de plomo (PbO₂) empacado en una placa metálica (figura 19.9). Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que actúa como electrólito. Las reacciones de la celda son



En condiciones normales de operación, cada celda produce 2 V; las seis celdas suministran 12 V de energía al circuito de encendido del automóvil y sus demás sistemas eléctricos.



FIGURA 19.7 Sección interior de una celda seca como las que se utilizan en las lámparas y en los radios de transistores. En realidad, la celda no está completamente seca, ya que contiene una pasta electrolítica húmeda. El ánodo y el cátodo están aislados entre sí.

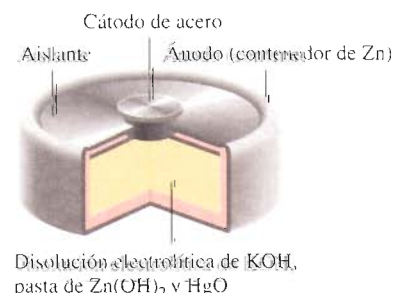
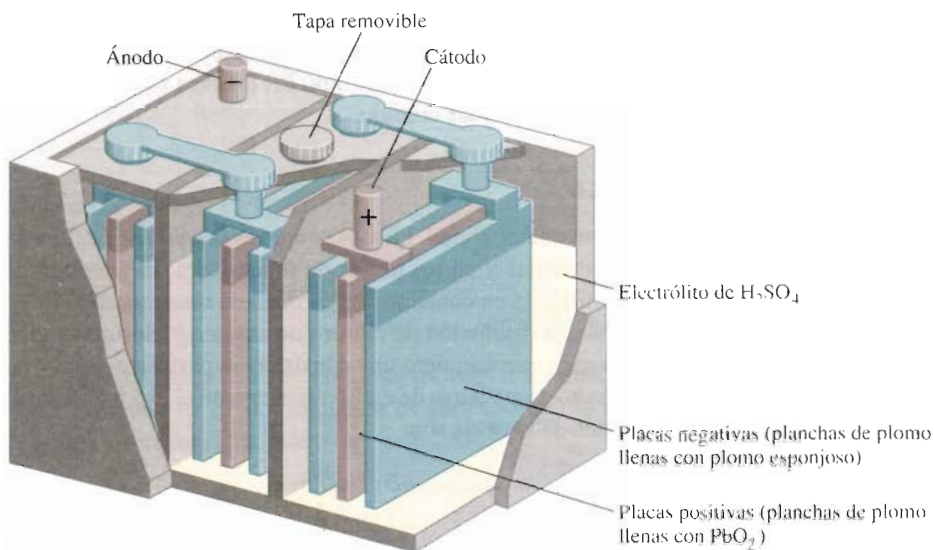


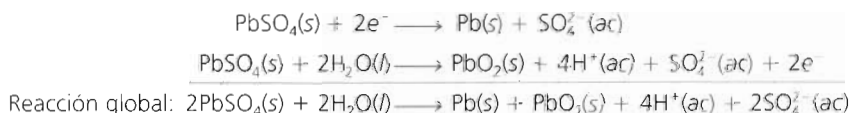
FIGURA 19.8 Sección interior de una batería de mercurio.

FIGURA 19.9 Sección interior de un acumulador de plomo. En condiciones normales de operación, la concentración de la disolución de ácido sulfúrico es aproximadamente de 38% en masa.



cos. El acumulador de plomo puede liberar gran cantidad de corriente por un corto tiempo, como el que toma encender el motor.

A diferencia de la celda de Leclanché y la batería de mercurio, el acumulador de plomo es recargable, lo cual significa que se invierte la reacción electroquímica normal al aplicar un voltaje externo en el cátodo y en el ánodo. (Este proceso se conoce como *electrólisis* y se describe en la página 793.) Las reacciones que restituyen los materiales originales son



La reacción global es exactamente contraria a la reacción normal de la celda.

Cabe hacer notar dos aspectos de la operación del acumulador de plomo. En primer lugar, como la reacción electroquímica consume ácido sulfúrico, se puede saber qué tanto se ha descargado la batería midiendo la densidad del electrolito con un hidrómetro, como normalmente se hace en las gasolineras. La densidad del fluido en una batería “útil”, completamente cargada, debería ser mayor o igual a 1.2 g/mL. En segundo lugar, la gente que vive en los climas fríos a veces tiene problemas con los vehículos porque la batería “no pasa corriente”. Los cálculos termodinámicos muestran que la fem de muchas celdas electroquímicas disminuye cuando baja la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de temperatura para una batería de plomo es de aproximadamente $1.5 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$; es decir, hay una disminución en el voltaje de $1.5 \times 10^{-4} \text{ V}$ por cada grado que baja la temperatura. De manera que, aun cuando hubiera un cambio de temperatura de unos 40°C , el voltaje disminuiría en tan sólo $6 \times 10^{-3} \text{ V}$, que representa aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3} \text{ V}}{12 \text{ V}} \times 100\% = 0.05\%$$

del voltaje de operación, un cambio insignificante. Lo que en realidad hace que la batería falle es el aumento en la viscosidad del electrolito cuando baja la temperatura. Para que la batería funcione en forma adecuada, el electrolito debe ser totalmente conductor. Sin embargo, como los iones se mueven con mayor lentitud en un medio viscoso, la resisten-

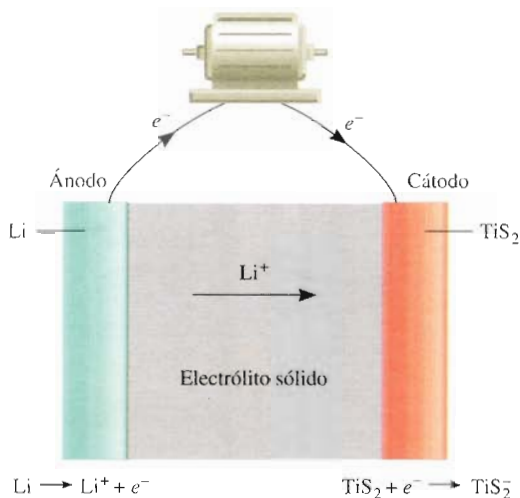


FIGURA 19.10 Diagrama de una batería de estado sólido de litio. El ánodo es de litio metálico y el cátodo es de TiS₂. Durante la operación de la celda, los iones de Li⁺ migran del ánodo al cátodo a través de un polímero electrolítico sólido mientras que los electrones fluyen por el exterior desde el ánodo hacia el cátodo cerrando el circuito.

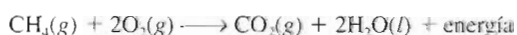
cia del fluido aumenta y la energía que suministra la batería es menor. Si una batería que parece estar “muerta” se calienta a la temperatura ambiente en un día frío, recupera su potencia normal.

Baterías de estado sólido de litio

A diferencia de las baterías descritas hasta aquí, una batería de estado sólido emplea un electrolito sólido (en lugar de una disolución acuosa o una pasta a base de agua) como conector de los electrodos. En la figura 19.10 se ilustra un esquema de una batería de estado sólido de litio. La ventaja que tiene el litio como ánodo es que posee el E° más negativo (tabla 19.1). Además, como es un metal ligero, sólo se necesitan 6.941 g de Li (su masa molar) para generar 1 mol de electrones. El electrolito de esta batería es un polímero que permite el paso de iones, pero no de electrones. El cátodo está hecho de TiS₂ o de V₆O₁₃. El voltaje de una batería de estado sólido de litio puede ser hasta de 3 V, y es posible recargarla igual que un acumulador de plomo. Aunque actualmente estas baterías no son tan confiables y tienen poca duración, quizá sean las baterías del futuro.

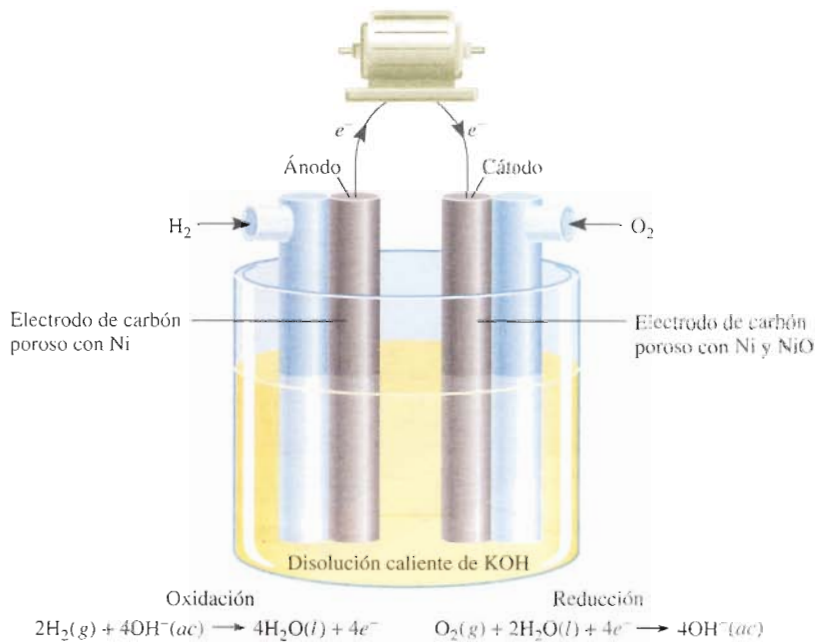
Celdas de combustible

Los combustibles fósiles son una fuente importante de energía, pero la conversión de un combustible fósil en energía eléctrica es un proceso poco eficiente. Por ejemplo, para generar electricidad a partir de la combustión del metano:

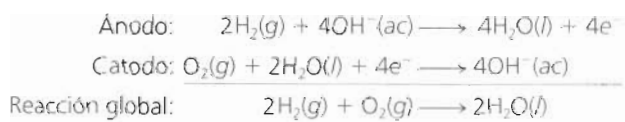


el calor producido en la reacción se utiliza primero para transformar el agua en vapor, que luego mueve una turbina y ésta a un generador. En cada etapa se pierde una porción considerable de la energía liberada en forma de calor; incluso, la planta de energía más eficiente convierte sólo 40% de la energía química original en electricidad. Como las reacciones de combustión son reacciones redox, es mejor llevarlas a cabo directamente por medios electroquímicos a fin de aumentar la eficiencia de la producción de energía. Para lograr este objetivo se utiliza un dispositivo conocido como **celda de combustible**, una celda electroquímica que requiere un aporte continuo de reactivos para su funcionamiento.

FIGURA 19.11 Una celda de combustible de hidrógeno y oxígeno. El Ni y el NiO sumergidos en los electrodos de carbón poroso actúan como electrocatalizadores.



En su forma más simple, una celda de combustible de oxígeno e hidrógeno está compuesta por dos electrodos inertes y una disolución electrolítica, que puede ser de hidróxido de potasio. En los compartimientos del ánodo y del cátodo se burbujan hidrógeno y oxígeno gaseosos (figura 19.11), donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:

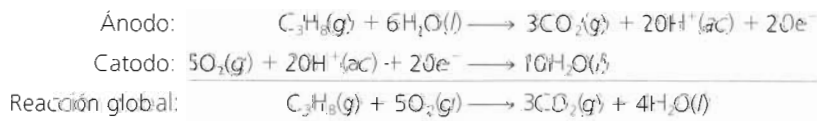


Con los datos de la tabla 19.1 se calcula la fem estándar de la celda del modo siguiente:

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\ &= 0.40 \text{ V} - (-0.83 \text{ V}) \\ &= 1.23 \text{ V} \end{aligned}$$

Así, la reacción de la celda es espontánea en condiciones de estado estándar. Observe que esta reacción es igual a la de combustión de hidrógeno, pero la oxidación y la reducción se llevan a cabo en el ánodo y en el cátodo por separado. Al igual que el platino en el electrodo estándar de hidrógeno, los electrodos tienen una función doble: sirven como conductores eléctricos y proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones. Es decir, son *electrocatalizadores*. Los metales como el platino, el níquel y el rodio son buenos electrocatalizadores.

Además del sistema H₂-O₂, se ha desarrollado otro tipo de celdas de combustible. Entre éstas figura la celda de combustible de propano y oxígeno, cuyas semirreacciones son



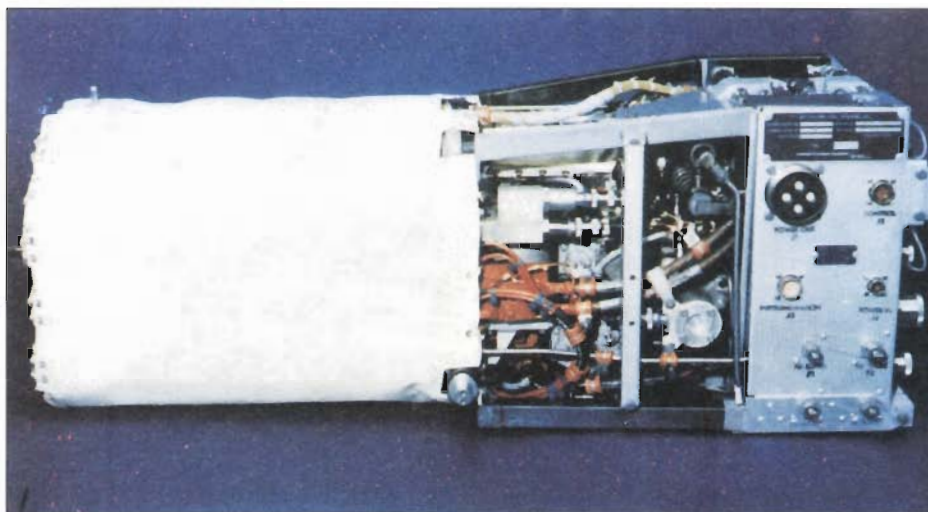


FIGURA 19.12 Una celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno utilizada en un programa espacial. El agua pura formada en la celda sirve para que la consuman los astronautas.

La reacción global es idéntica a la de combustión de propano en oxígeno.

A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no almacenan energía química, por lo que es necesario realimentar continuamente los reactivos y eliminar los productos. En este sentido, una celda de combustible se parece más a un motor que a una batería. Sin embargo, la celda de combustible no funciona igual que un motor térmico y, por tanto, no está sujeta a las mismas limitaciones termodinámicas en la conversión de energía (véase la sección La química en acción de la página 748).

Las celdas de combustible bien diseñadas pueden tener una eficiencia hasta de 70%, dos veces más que un motor de combustión interna. Además, con los generadores de las celdas de combustible no se tienen los problemas asociados con las plantas de energía convencional, ya que son silenciosos, no vibran, no desprenden calor y no contribuyen a la contaminación térmica. Sin embargo, las celdas de combustible aún tienen un uso limitado. La razón principal es que no se dispone de electrocatalizadores baratos que funcionen en forma eficiente por largo tiempo sin que contaminen. La aplicación de mayor éxito de las celdas de combustible ha sido hasta la fecha en los vehículos espaciales (figura 19.12).

19.7 Corrosión

La **corrosión** es el término que suele aplicarse al *deterioro de los metales por un proceso electroquímico*. A nuestro alrededor vemos muchos ejemplos de corrosión: el hierro oxidado, la plata empañada y la pátina verde que se forma en el cobre y el latón, por mencionar unos cuantos (figura 19.13). La corrosión provoca daños considerables en edificios, puentes, barcos y vehículos. ¡El costo de la corrosión metálica para la economía de Estados Unidos se estima en más de 100 mil millones de dólares al año! En esta sección se discuten algunos de los procesos fundamentales que suceden en la corrosión, así como los métodos empleados para proteger a los metales de la corrosión.

El ejemplo típico de la corrosión es la formación de herrumbre u oxidación del hierro. Para que el metal se oxide debe estar en contacto con oxígeno y agua. Aunque las reacciones implicadas son muy complejas y todavía no se conocen en su totalidad, se cree que las principales etapas son las siguientes. Una parte de la superficie del metal funciona como ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación:

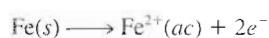


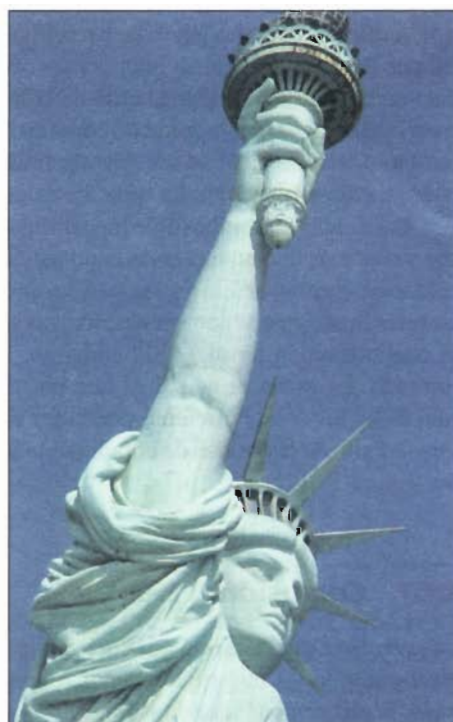
FIGURA 19.13 Ejemplos de corrosión: a) Un barco oxidado; b) un cenicero de plata con la mitad empañada, y c) la Estatua de la Libertad recubierta por una pátina, antes de su restauración en 1986.



a)

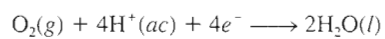


b)

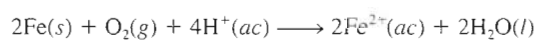


c)

Los electrones donados por el hierro reducen el oxígeno atmosférico a agua en el cátodo que, a su vez, es otra región de la misma superficie del metal:



La reacción redox global es



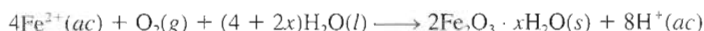
Con los datos de la tabla 19.1, encontramos la fem estándar para este proceso:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\
 &= 1.23 \text{ V} - (-0.44 \text{ V}) \\
 &= 1.67 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Una fem estándar positiva significa que el proceso será espontáneo.

Observe que esta reacción se lleva a cabo en medio ácido; parte de los iones H^+ provienen de la reacción del dióxido de carbono atmosférico con el agua, en la que se forma H_2CO_3 .

Los iones Fe^{2+} que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente por el oxígeno:

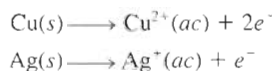


Esta forma hidratada de óxido de hierro(III) es lo que se conoce como herrumbre. La cantidad de agua asociada con el óxido de hierro es variable, así que la fórmula se representa como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

En la figura 19.14 se muestra el mecanismo de formación del óxido de hierro. El circuito eléctrico se completa por la migración de electrones y de iones; esto explica por qué la oxidación es tan rápida en el agua salada. En los climas fríos, las sales (NaCl o CaCl_2) esparcidas en las carreteras para derretir el hielo y la nieve son las causantes principales de la oxidación de los automóviles.

La corrosión metálica no se limita al hierro. El aluminio sirve para fabricar muchas cosas útiles, inclusive aviones y latas para bebidas, pero tiene mayor tendencia a oxidarse que el hierro. En la tabla 19.1 se ve que el Al tiene un potencial estándar de reducción más negativo que el del Fe. Con este solo hecho, se esperaría ver que los aviones se corroyeran lentamente durante las tormentas, y que las latas de bebidas se transformaran en pilas de aluminio oxidado. No obstante, esto no sucede porque la misma capa de óxido de aluminio insoluble (Al_2O_3), que se forma en la superficie del metal expuesto al aire, protege al aluminio que está debajo. Por el contrario, el óxido que se forma en la superficie del hierro es demasiado poroso para proteger al metal.

Los metales de acuñación, como el cobre y la plata, también se oxidan, pero más lentamente.



En condiciones atmosféricas normales, el cobre forma una capa de carbonato de cobre (CuCO_3) de color verde, también llamada pátina, que protege al metal de una corrosión

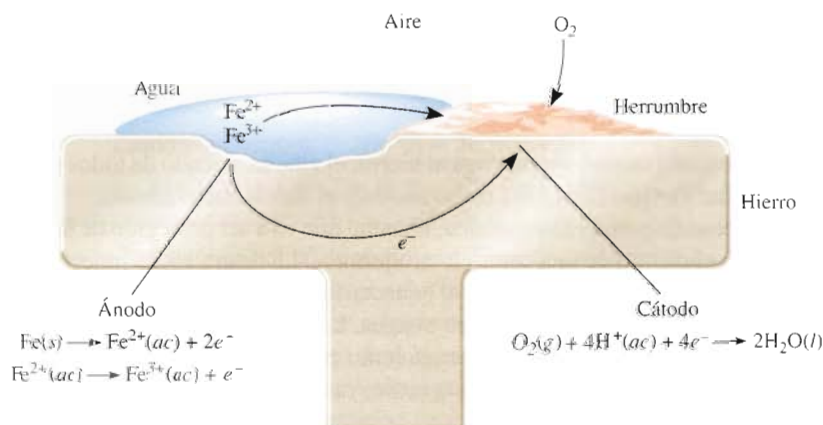


FIGURA 19.14 Proceso electroquímico implicado en la formación de la herrumbre. Los iones H^+ provienen del H_2CO_3 formado tras la disolución de CO_2 en agua.

FIGURA 19.15 El clavo de hierro que está protegido catódicamente con una tira de zinc no se oxida en el agua, mientras que el clavo que no está protegido se oxida muy rápidamente.



posterior. Asimismo, en los utensilios de plata que entran en contacto con los alimentos se desarrolla una capa de sulfuro de plata (Ag_2S).

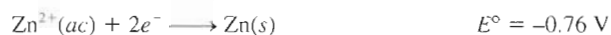
Se han desarrollado varios métodos para proteger a los metales de la corrosión. En la mayoría de éstos se trata de evitar la formación de óxido. El recurso más obvio es cubrir la superficie del metal con pintura. Pero si la pintura se descascara, o se raya y se expone aunque sea una pequeña parte del metal, se formará óxido bajo la capa de pintura. La superficie del hierro metálico se puede inactivar mediante un proceso conocido como *pasivación*. Cuando el metal se trata con un agente oxidante fuerte (como ácido nítrico concentrado), se forma una delgada capa de óxido. En los sistemas refrigerantes y en los radiadores a menudo se añade una disolución de cromato de sodio para evitar que se forme óxido.

La tendencia del hierro a la oxidación disminuye en forma considerable al alearse con otros metales. Por ejemplo, en el acero inoxidable, que es una aleación de hierro y cromo, la capa de óxido de cromo que se forma protege al hierro de la corrosión.

Los utensilios de hierro pueden cubrirse con una capa de otro metal como estaño o zinc. Es posible hacer una lata de “estaño” aplicando una fina película de estaño sobre el hierro. La herrumbre no se forma mientras la película está intacta, pero aparece poco después de que se raspa la superficie. Si se comparan los potenciales estándares de reducción de estos metales, se verá que el hierro actúa como ánodo y el estaño como cátodo en el proceso de corrosión:



El proceso de protección es distinto en el recubrimiento del hierro con zinc o *galvanizado*. El zinc se oxida con más facilidad que el hierro (véase la tabla 19.1):



Aunque una pequeña raspadura exponga al hierro, el zinc es atacado de todos modos. En este caso, el zinc metálico funciona como ánodo y el hierro como cátodo.

En el proceso de *protección catódica*, el metal que va a ser protegido de la corrosión se convierte en el cátodo de una celda electroquímica. La figura 19.15 muestra cómo se evita la corrosión de un clavo de hierro al conectarlo a un trozo de zinc. Sin esta protección, el clavo se oxidaría rápidamente en el agua. La corrosión en las tuberías de hierro subterráneas y de los tanques de almacenamiento puede evitarse, o reducirse bastante, conectándolos a metales como zinc y magnesio, ya que éstos se oxidan más fácilmente que el hierro (figura 19.16).

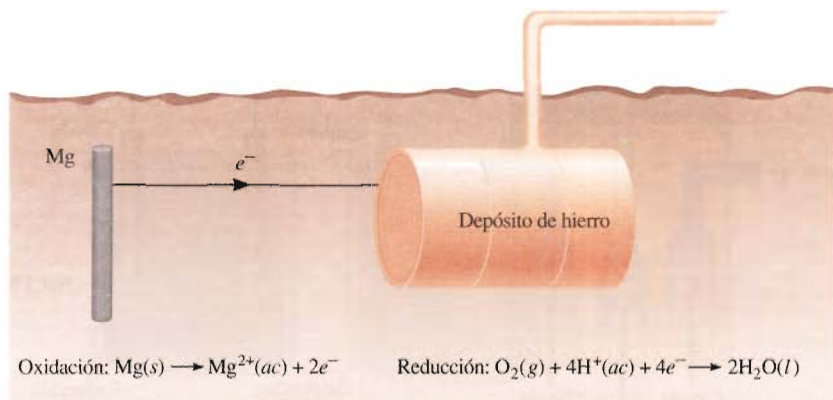


FIGURA 19.16 Protección catódica de un depósito de hierro (el cátodo) por magnesio, un metal más electropositivo (el ánodo). Como sólo el magnesio es atacado durante el proceso electroquímico, a veces se le llama ánodo de sacrificio.

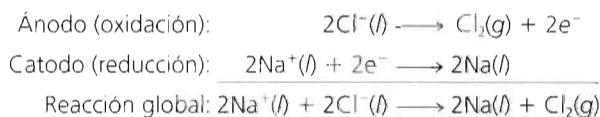
La química en acción de la página 799 explica que las molestias que ocasionan las amalgamas dentales pueden deberse a un fenómeno electroquímico.

19.8 Electrólisis

A diferencia de las reacciones redox espontáneas, que convierten la energía química en energía eléctrica, en la **electrólisis** se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química que no es espontánea. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo que se conoce como **celda electrolítica**. La electrólisis se basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas electroquímicas. En esta sección se estudiarán tres ejemplos de electrólisis basados en estos principios; posteriormente se analizarán los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

Electrólisis del cloruro de sodio fundido

En su fase fundida, el cloruro de sodio (un compuesto iónico) se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro. La figura 19.17a es un diagrama de una *celda de Downs* que se emplea para la electrólisis de NaCl en gran escala. En el NaCl fundido, los cationes y los aniones son los iones Na^+ y Cl^- , respectivamente. La figura 19.17b es un diagrama simplificado que muestra las reacciones que suceden en los electrodos. La celda electrolítica contiene un par de electrodos conectados a una batería. Ésta funciona como una “bomba de electrones” que los lleva hacia el cátodo, donde se efectúa la reducción y los retira del ánodo, donde se realiza la oxidación. Las reacciones en los electrodos son:



Este proceso es la fuente principal de sodio metálico puro y de cloro gaseoso.

Los cálculos teóricos indican que el valor de E° para el proceso global es de aproximadamente -4 V , lo que significa que este proceso no es espontáneo. Por consiguiente, la batería debe suministrar un *mínimo* de 4 V para que la reacción se lleve a cabo. En la práctica, sin embargo, se necesita un voltaje mayor por la poca eficiencia del proceso electrolítico y por el sobrevoltaje, como se verá en breve.

FIGURA 19.17 a) Un dispositivo experimental conocido como celda de Downs para la electrólisis de NaCl fundido (p.f. = 801 °C). El sodio metálico formado en los cátodos está en estado líquido. Como éste es más ligero que el NaCl fundido, flota en la superficie y es posible recolectarlo. El cloro gaseoso que se forma en el ánodo se recoge arriba. b) Un diagrama simplificado que muestra las reacciones en el electrodo durante la electrólisis de NaCl fundido. La batería sirve para inducir las reacciones que no son espontáneas.

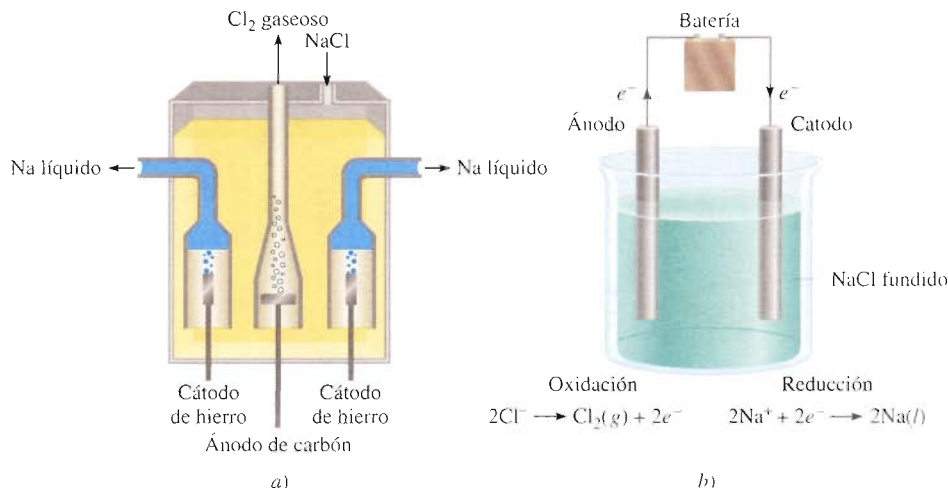


FIGURA 19.18 Aparato para la electrólisis de agua en pequeña escala. El volumen del hidrógeno gaseoso generado (columna izquierda) es el doble que el del oxígeno gaseoso (columna derecha).

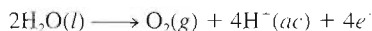
Electrólisis del agua

El agua contenida en un vaso en condiciones atmosféricas (1 atm y 25°C), no se descompone de manera espontánea en hidrógeno y oxígeno gaseosos porque el cambio de energía libre estándar de la reacción es una cantidad positiva grande:

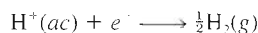


Sin embargo, esta reacción se puede inducir en una celda como la que se observa en la figura 19.18. Esta celda electrolítica está formada por un par de electrodos de un metal inerte, como el platino, sumergidos en agua. Cuando los electrodos se conectan a la batería, no sucede nada porque en el agua pura no hay suficientes iones para que lleven una buena cantidad de corriente eléctrica. (Recuerde que a 25°C, en el agua pura sólo hay 1×10^{-7} moles/L de iones H^+ y 1×10^{-7} moles/L de iones OH^- .)

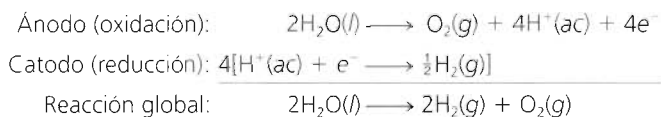
Por otro lado, la reacción se llevará a cabo rápidamente en una disolución de H_2SO_4 0.1 M porque tiene suficiente cantidad de iones para conducir la electricidad (figura 19.19). De inmediato, empiezan a aparecer burbujas de gas en los dos electrodos. El proceso que tiene lugar en el ánodo es



mientras que en el cátodo se tiene



La reacción global está dada por



Observe que no hay consumo neto de H_2SO_4 .

Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio

Éste es el más complicado de los tres ejemplos de electrólisis que se estudian aquí porque una disolución acuosa de cloruro de sodio contiene varias especies que pueden oxidarse y reducirse. Las reacciones de oxidación que se pueden llevar a cabo en el ánodo son

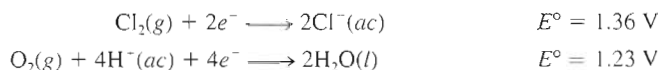
¿Cuál es el mínimo voltaje necesario para este proceso electrolítico?



FIGURA 19.19 Diagrama para mostrar las reacciones del electrodo durante la electrolisis del agua.

- 1) $2\text{Cl}^-(ac) \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + 2e^-$
- 2) $2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^-$

En la tabla 19.1 se encuentra que



Los potenciales estándares de reducción de las reacciones 1) y 2) no son muy distintos, pero los valores sugieren que el H₂O debiera oxidarse más bien en el ánodo. Sin embargo, en la práctica se encuentra que el gas liberado en el ánodo es Cl₂, ¡no O₂! Cuando se estudian los procesos electrolíticos, a veces se encuentra que el voltaje necesario para que se lleve a cabo una reacción es mucho mayor que lo que indica el potencial de electrodo. La *diferencia entre el potencial de electrodo y el voltaje real necesario para la electrolisis* se conoce como **sobrevoltaje**. El sobrevoltaje para formar O₂ es muy grande, así que en condiciones normales de operación, en lugar de O₂, en realidad se forma el gas Cl₂ en el ánodo.

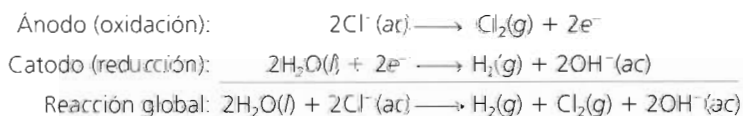
Como el Cl₂ se reduce más fácilmente que el O₂, esto explica que en el ánodo sea más difícil oxidar al Cl⁻ que al H₂O.

Las reducciones que pudieran darse en el cátodo son

- 3) $2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) \quad E^\circ = 0.00 \text{ V}$
- 4) $2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(ac) \quad E^\circ = -0.83 \text{ V}$
- 5) $\text{Na}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s) \quad E^\circ = -2.71 \text{ V}$

La reacción 5) se desecha porque tiene un potencial estándar de reducción muy negativo. La reacción 3) es más favorable que la 4) en condiciones de estado estándar. Sin embargo, a un pH de siete (el pH de una disolución de NaCl), las dos ecuaciones son igualmente favorables. Por lo general, se utiliza la ecuación 4) para describir la reacción en el cátodo porque la concentración de iones H⁺ es muy baja (cerca de 1 × 10⁻⁷ M) como para que la reacción 3) sea una opción razonable.

Por consiguiente, las semirreacciones en la electrolisis de cloruro de sodio acuoso son



Como indica la reacción global, la concentración de iones Cl⁻ disminuye durante la electrolisis y aumenta la de los iones OH⁻. Así, además de H₂ y Cl₂, se obtiene NaOH como producto secundario útil al evaporar la disolución acuosa al término de la electrolisis.

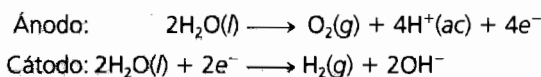
Haciendo un análisis del proceso de electrólisis, conviene tener presente lo siguiente: los cationes tienden a reducirse en el cátodo y los aniones son más fáciles de oxidar en el ánodo; además, en una disolución acuosa, el agua misma puede oxidarse o reducirse. El resultado dependerá de la naturaleza de las demás especies presentes.

En el siguiente ejemplo se describe la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na₂SO₄).

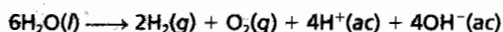
Ejemplo 19.8 Se electroliza una disolución acuosa de Na₂SO₄ con un aparato como el que se ilustra en la figura 19.19. Si los productos formados en el ánodo y el cátodo son los gases oxígeno e hidrógeno, respectivamente, describa la electrólisis en función de las reacciones en los electrodos.

El ion SO₄²⁻ es la base conjugada del ácido débil HSO₄⁻ (K_a = 1.3 × 10⁻²). Sin embargo, el grado de hidrólisis del SO₄²⁻ es despreciable.

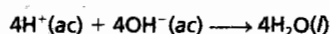
Razonamiento y solución Antes de buscar las reacciones en los electrodos, se deberán considerar los siguientes factores: 1) Como el Na₂SO₄ no se hidroliza en agua, el pH de la disolución es cercano a siete. 2) Los iones Na⁺ no se reducen en el cátodo, y los iones SO₄²⁻ no se oxidan en el ánodo. Estas conclusiones se fundamentan en la electrólisis del agua en ácido sulfúrico y en cloruro de sodio acuoso. Por tanto, las reacciones en los electrodos son



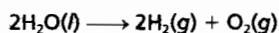
La reacción global, obtenida al duplicar los coeficientes de la reacción del cátodo y sumando el resultado a la reacción en el ánodo, es



Si se permite que los iones H⁺ y OH⁻ se mezclen, entonces



y la reacción global queda



Problema similar: 19.46.

Ejercicio Se electroliza una disolución acuosa de Mg(NO₃)₂. ¿Cuáles son los productos gaseosos en el ánodo y en el cátodo?

La electrólisis tiene muchas aplicaciones importantes en la industria, sobre todo en la extracción y purificación de metales. Algunas de estas aplicaciones se estudiarán en el capítulo 20.

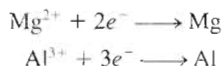
Aspectos cuantitativos de la electrólisis

El tratamiento cuantitativo de la electrólisis fue desarrollado originalmente por Faraday. Él observó que la masa del producto formado (o de reactivo consumido) en un electrodo



FIGURA 19.20 Etapas para calcular la cantidad de sustancias reducidas u oxidadas en la electrólisis.

era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión. Por ejemplo, en la electrólisis de NaCl fundido, la reacción en el cátodo indica que se produce un átomo de Na cuando un ion Na^+ acepta un electrón del electrodo. Para reducir un mol de iones Na^+ , se debe suministrar un número Avogadro (6.02×10^{23}) de electrones al cátodo. Por otra parte, la estequiometría de la reacción en el ánodo muestra que la oxidación de dos iones Cl^- genera una molécula de cloro. Por tanto, un mol de Cl_2 formado se debe a la transferencia de dos moles de electrones de iones Cl^- al ánodo. De igual forma, se necesitan dos moles de electrones para reducir un mol de iones Mg^{2+} y tres moles de electrones para reducir un mol de iones Al^{3+} :

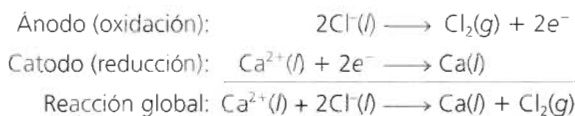


En un experimento de electrólisis, por lo general se mide la corriente (en amperios, A) que pasa a través de una celda electrolítica en un cierto tiempo. La relación entre la carga (en culombios, C) y la corriente es

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$$

es decir, un culombio es la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto del circuito en un segundo cuando la corriente es de 1 amperio.

La figura 19.20 muestra los pasos necesarios para calcular la cantidad de las sustancias producidas en la electrólisis. Para ilustrar este procedimiento, considere el CaCl_2 fundido en una celda electrolítica. Suponga que se hace pasar una corriente de 0.452 amperios a través de la celda durante 1.50 horas. ¿Qué cantidad de producto se formará en el ánodo y en el cátodo? Para resolver problemas de electrólisis de este tipo, primero hay que determinar las especies que se oxidarán en el ánodo y las que se reducirán en el cátodo. En este caso, la elección es simple porque sólo se tienen iones Ca^{2+} y Cl^- en el CaCl_2 fundido, de modo que las semirreacciones y la reacción global son



Las cantidades de calcio metálico y de cloro gaseoso formados dependen del número de electrones que pasan a través de la celda electrolítica, que a su vez depende del producto de la corriente por el tiempo, es decir, de la carga:

$$? \text{ C} = 0.452 \text{ A} \times 1.50 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 2.44 \times 10^3 \text{ C}$$

Como 1 mol de $e^- = 96\,500 \text{ C}$ y se necesitan dos moles de e^- para reducir 1 mol de iones Ca^{2+} , la masa de Ca metálico formado en el cátodo se calcula como sigue:

$$? \text{ g Ca} = 2.44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{40.08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = 0.507 \text{ g Ca}$$

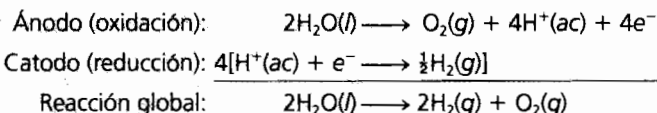
La reacción en el ánodo indica que se produce 1 mol de cloro por dos moles de e^- . Así que la masa de gas cloro formado es

$$? \text{ g Cl}_2 = 2.44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{70.90 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0.896 \text{ g Cl}_2$$

En el ejemplo siguiente se aplica este procedimiento a la electrólisis de una disolución acuosa.

Ejemplo 19.9 Se pasa una corriente de 1.26 A a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido durante 7.44 horas. Escriba las reacciones de semicelda y calcule el volumen de los gases generados a TPE.

Razonamiento y solución Al comienzo del capítulo (véase la página 794) se estableció que las reacciones de semicelda para este proceso son



Primero se calcula el número de coulombios de electricidad que pasan a través de la celda:

$$? \text{ C} = 1.26 \text{ A} \times 7.44 \text{ hr} \times \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ hr}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 3.37 \times 10^4 \text{ C}$$

Se observa que por cada mol de O_2 formado en el ánodo, se generan cuatro moles de electrones, así que

$$? \text{ g O}_2 = 3.37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol } e^-} \times \frac{32.00 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 2.79 \text{ g O}_2$$

El volumen de 2.79 g de O_2 a TPE está dado por

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(2.79 \text{ g} / 32.00 \text{ g/mol}) (0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}) (273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \\ &= 1.95 \text{ L} \end{aligned}$$

De igual manera, para el hidrógeno se escribe

$$? \text{ g H}_2 = 3.37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{2.016 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 0.352 \text{ g H}_2$$

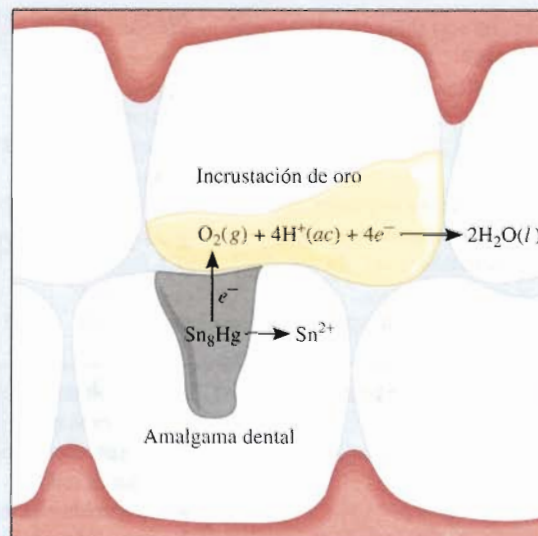
La química en acción

Molestias causadas por las obturaciones dentales

En la clínica dental moderna, el material que más se utiliza para obturar dientes con caries es una mezcla que se conoce como *amalgama dental*. (Una amalgama es una sustancia hecha al combinar mercurio con otro metal o metales.) Las amalgamas dentales en realidad consisten en tres fases sólidas que tienen estequiometrías que corresponden aproximadamente a Ag_2Hg_3 , Ag_3Sn y Sn_8Hg . Los potenciales estándares de reducción para estas fases sólidas son: $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Ag}_2\text{Hg}_3$, 0.85 V; $\text{Sn}^{2+}/\text{Ag}_3\text{Sn}$, -0.05 V; y $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}$, -0.13 V.

Cualquier persona que muerda un trozo de papel aluminio (como el de las envolturas de los dulces) de manera que el aluminio haga presión en una amalgama dental, probablemente sentirá un agudo dolor momentáneo. En efecto, se ha creado una celda electroquímica en la boca, donde el aluminio es el ánodo ($E^\circ = -1.66$ V), la amalgama es el cátodo y la saliva es el electrólito. El contacto entre el papel aluminio y la obturación cierra el circuito de la celda, provocando un pequeño flujo de corriente entre los electrodos. Esta corriente estimula al sensible nervio del diente y provoca una sensación desagradable.

Otro tipo de molestia se presenta cuando un metal menos electropositivo toca una obturación dental. Por ejemplo, si una obturación hace contacto con una incrustación de oro de un diente vecino, habrá corrosión de la obturación. En este caso, la tapadura actúa como el ánodo y la incrustación de oro como el cátodo.



Corrosión de una amalgama dental debida al contacto con una incrustación de oro.

De acuerdo con los valores de E° para las tres fases, la fase de Sn_8Hg es la más fácil de corroer. Cuando esto sucede, se liberan iones $\text{Sn}(\text{II})$ en la boca y se siente un sabor metálico desagradable. Si la corrosión se prolonga, hay que visitar otra vez al dentista para que remplace la tapadura.

El volumen de 0.352 g de H_2 a TPE está dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(0.352 \text{ g} / 2.016 \text{ g mol}^{-1}) (0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}) (273 \text{ K})}{1 \text{ atm}}$$

$$= 3.91 \text{ L}$$

Comentario Observe que el volumen de H_2 es el doble del volumen de O_2 , que es lo que se esperaría de acuerdo con la ley de Avogadro (a la misma temperatura e igual presión, el volumen es directamente proporcional al número de moles de los gases).

Ejercicio Se hace pasar una corriente constante a través de una celda electrolítica que contiene MgCl_2 fundido durante 18 horas. Si se obtienen 4.8×10^5 g de Cl_2 , ¿cuál es la corriente en amperios?

Ecuaciones clave

- $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$ (19.1) Permite calcular la fem estándar de una celda electroquímica.
- $\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$ (19.2) Relaciona el cambio de energía libre con la fem de la celda.
- $\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{celda}}^{\circ}$ (19.3) Relaciona el cambio de energía libre estándar con la fem estándar de la celda.
- $E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$ (19.4) Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.
- $E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$ (19.7) Ecuación de Nernst. Permite calcular la fem de una celda en condiciones de estado que no son estándares.

Resumen de hechos y conceptos

1. Las reacciones redox implican la transferencia de electrones. Las ecuaciones que representan los procesos redox se balancean con el método del ion electrón.
2. Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones y, por tanto, son reacciones redox.
3. En una celda electroquímica, se produce electricidad por una reacción química espontánea. La oxidación y la reducción se llevan a cabo por separado en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, y los electrones fluyen a través de un circuito externo.
4. Las dos partes de una celda electroquímica son las semiceldas, y las reacciones en los electrodos son las reacciones de semicelda. Un puente salino permite el flujo de iones entre las semiceldas.
5. La fuerza electromotriz (fem) de una celda es la diferencia de voltaje entre los dos electrodos. En el circuito externo, los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo en una celda electroquímica. En disolución, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.
6. El faraday es la cantidad de electricidad que transporta un mol de electrones, y es igual a 96 500 culombios.
7. Los potenciales estándares de reducción indican la probabilidad relativa de que se lleven a cabo las semirreacciones de reducción. También se utilizan para predecir los productos, la dirección y la espontaneidad de las reacciones redox entre varias sustancias.
8. La disminución de la energía libre de un sistema en una reacción redox espontánea es igual al trabajo eléctrico realizado por el sistema sobre los alrededores, o $\Delta G = -nFE$.
9. La constante de equilibrio de una reacción redox se puede conocer a partir de la fuerza electromotriz estándar de una celda.
10. La ecuación de Nernst proporciona la relación entre la fem de la celda y las concentraciones de los reactivos y de los productos en condiciones de estado no estándar.
11. Las baterías, que están formadas por una o más celdas electroquímicas, se utilizan ampliamente como fuentes de energía autónomas. Las más conocidas son la batería seca, tal como la celda de Leclanché, la batería de mercurio y la batería o acumulador de plomo de los automóviles. Las celdas de combustible producen energía eléctrica a partir de un suministro continuo de reactivos.
12. La corrosión de los metales, como la oxidación del hierro, es un fenómeno electroquímico.
13. Para inducir una reacción química que no es espontánea en una celda electrolítica se emplea corriente eléctrica de una fuente externa. La cantidad de producto formado o de reactivo consumido dependerá de la cantidad de electricidad transferida al electrodo.

Palabras clave

Ánodo, p. 770
 Batería, p. 784
 Cátodo, p. 770
 Celda de combustible, p. 787
 Celda electrolítica, p. 793

Celda electroquímica, p. 769
 Corrosión, p. 789
 Electrólisis, p. 793
 Electroquímica, p. 766

Ecuación de Nernst, p. 781
 Faraday, p. 777
 Fem estándar (E°), p. 773
 Fuerza electromotriz (fem, E), p. 771

Potencial estándar de reducción, p. 772
 Reacción de semicelda, p. 770
 Sobrevoltaje, p. 795
 Voltaje de la celda, p. 771

Preguntas y problemas

Balancedo de ecuaciones redox

Problemas

- 19.1 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método del ion electrón:
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (en solución ácida)
 - $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (en solución ácida)
 - $\text{CN}^- + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{CNO}^- + \text{MnO}_2$ (en solución básica)
 - $\text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$ (en solución básica)
 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (en solución ácida)
- 19.2 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método del ion electrón:
- $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (en solución básica)
 - $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{SnO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi}$ (en solución básica)
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$ (en solución ácida)
 - $\text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$ (en solución ácida)

Celdas electroquímicas y fem estándar

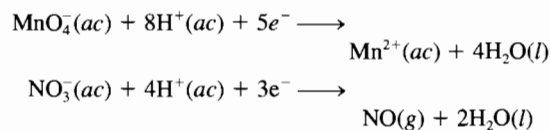
Preguntas de repaso

- 19.3 Defina los siguientes términos: ánodo, cátodo, fuerza electromotriz, potencial estándar de oxidación, potencial estándar de reducción.
- 19.4 Describa las características fundamentales de una celda electroquímica. ¿Por qué están separados los dos componentes de la celda?
- 19.5 ¿Cuál es la función del puente salino? ¿Qué tipo de electrolito deberá utilizarse en él?
- 19.6 ¿Qué es un diagrama de celda? Escriba el diagrama de celda para una celda electroquímica compuesta de un electrodo de Al en contacto con una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M y un electrodo de Ag en contacto con una disolución de AgNO_3 1 M.
- 19.7 ¿Cuál es la diferencia entre las semirreacciones que se estudiaron en los procesos redox en el capítulo 4 y las reacciones de semicelda descritas en la sección 19.2?
- 19.8 Poco después de que una celda de Daniell (véase la figura 19.1) estuvo funcionando, un estudiante se da cuenta de que la fem de la celda comienza a disminuir. ¿Por qué?
- 19.9 Utilice la información de la tabla 2.1 para calcular la constante de Faraday.
- 19.10 Discuta la espontaneidad de una reacción electroquímica en función de su fem estándar (E_{celda}°).

Problemas

- 19.11 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Mg/Mg^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C. Escriba la ecuación de la reacción de la celda en condiciones de estado estándar.

- 19.12 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Ag/Ag^+ y Al/Al^{3+} . Escriba la ecuación de la reacción de la celda que se lleva a cabo en condiciones de estado estándar.
- 19.13 Prediga si el Fe^{3+} puede oxidar el ion I^- hasta I_2 en condiciones de estado estándar.
- 19.14 ¿Cuál de los siguientes reactivos es capaz de oxidar el H_2O a $\text{O}_2(\text{g})$ en condiciones de estado estándar? $\text{H}^+(\text{ac})$, $\text{Cl}^-(\text{ac})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$, $\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$, $\text{MnO}_4^-(\text{ac})$ (en medio ácido).
- 19.15 Para las siguientes semirreacciones:



prediga si los iones NO_3^- oxidarán el Mn^{2+} a MnO_4^- en condiciones de estado estándar.

- 19.16 Prediga si las siguientes reacciones sucederán espontáneamente en disolución acuosa a 25°C. Suponga que la concentración inicial de todas las especies disueltas es 1.0 M.
- $\text{Ca}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cd}(\text{s})$
 - $2\text{Br}^-(\text{ac}) + \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Sn}(\text{s})$
 - $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Ni}(\text{s})$
 - $\text{Cu}^+(\text{ac}) + \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$
- 19.17 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente oxidante en condiciones de estado estándar?
- Br_2 u Au^{3+} , b) H_2 o Ag^+ , c) Cd^{2+} o Cr^{3+} , d) O_2 en medio ácido u O_2 en medio básico.
- 19.18 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente reductor en condiciones de estado estándar?
- Na o Li, b) H_2 o I_2 , c) Fe^{2+} o Ag, d) Br^- o Co^{2+} .

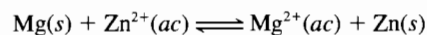
Espontaneidad de las reacciones redox

Preguntas de repaso

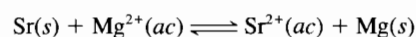
- 19.19 Escriba las ecuaciones que relacionan el ΔG° y la K con la fem estándar de una celda. Defina todos los términos.
- 19.20 Argumente por qué es más conveniente medir la constante de equilibrio por métodos electroquímicos que por métodos químicos [véase la ecuación (18.10)].

Problemas

- 19.21 ¿Cuál es la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C?



- 19.22 La constante de equilibrio de la reacción



es 2.69×10^{12} a 25°C . Calcule el E° de la celda formada por las semiceldas de Sr/Sr^{2+} y Mg/Mg^{2+} .

19.23 Utilice los potenciales estándar de reducción para encontrar la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 25°C :

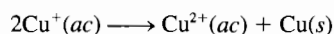
- $\text{Br}_2(l) + 2\text{I}^-(ac) \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(ac) + \text{I}_2(s)$
- $2\text{Ce}^{4+}(ac) + 2\text{Cl}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(g) + 2\text{Ce}^{3+}(ac)$
- $5\text{Fe}^{2+}(ac) + \text{MnO}_4^-(ac) + 8\text{H}^+(ac) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}(ac)$

19.24 Calcule el ΔG° y la K_c de las siguientes reacciones a 25°C :

- $\text{Mg}(s) + \text{Pb}^{2+}(ac) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{Pb}(s)$
- $\text{Br}_2(l) + 2\text{I}^-(ac) \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(ac) + \text{I}_2(s)$
- $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4\text{Fe}^{2+}(ac) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4\text{Fe}^{3+}(ac)$
- $2\text{Al}(s) + 3\text{I}_2(s) \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}(ac) + 6\text{I}^-(ac)$

19.25 ¿Qué reacción espontánea se llevará a cabo en condiciones de estado estándar entre los iones Ce^{4+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} en disolución acuosa? Calcule el ΔG° y la K_c de la reacción.

19.26 Dado que el E° para la reacción de reducción $\text{Cu}^+(ac) + e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$ es de 0.52 V, calcule el E° , el ΔG° y la K de la siguiente reacción a 25°C :



Efecto de la concentración en la fem de la celda

Preguntas de repaso

19.27 Escriba la ecuación de Nernst y explique todos los términos.

19.28 Escriba la ecuación de Nernst para los siguientes procesos a cierta temperatura T :

- $\text{Mg}(s) + \text{Sn}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{Sn}(s)$
- $2\text{Cr}(s) + 3\text{Pb}^{2+}(ac) \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 3\text{Pb}(s)$

Problemas

19.29 ¿Cuál es el potencial de una celda formada por las semiceldas de Zn/Zn^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C , si $[\text{Zn}^{2+}] = 0.25 M$ y $[\text{Cu}^{2+}] = 0.15 M$?

19.30 Calcule el E° , el E y el ΔG de las siguientes reacciones de celda:

- $\text{Mg}(s) + \text{Sn}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{Sn}(s)$
 $[\text{Mg}^{2+}] = 0.045 M$, $[\text{Sn}^{2+}] = 0.035 M$
- $3\text{Zn}(s) + 2\text{Cr}^{3+}(ac) \longrightarrow 3\text{Zn}^{2+}(ac) + 2\text{Cr}(s)$
 $[\text{Cr}^{3+}] = 0.010 M$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.0085 M$

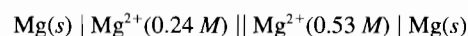
19.31 Calcule el potencial estándar de una celda formada por la semicelda de Zn/Zn^{2+} y el EEH. ¿Cuál será la fem de la celda si $[\text{Zn}^{2+}] = 0.45 M$, $P_{\text{H}_2} = 2.0 \text{ atm}$ y $[\text{H}^+] = 1.8 M$?

19.32 ¿Cuál es la fem de una celda formada por las semiceldas de Pb^{2+}/Pb y $\text{Pt}/\text{H}^+/\text{H}_2$ si $[\text{Pb}^{2+}] = 0.10 M$, $[\text{H}^+] = 0.050 M$ y $P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$?

19.33 Con referencia al esquema de la celda que se muestra en la figura 19.1, calcule la proporción de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ con la que se produce espontáneamente la siguiente reacción a 25°C :



19.34 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración:



Baterías y celdas de combustible

Preguntas de repaso

19.35 Explique las diferencias entre una celda electroquímica primaria —una celda que no es recargable— y un acumulador (por ejemplo, el de plomo), que sí es recargable.

19.36 Analice las ventajas y desventajas de las celdas de combustible sobre las plantas de energía convencionales para la producción de electricidad.

Problemas

19.37 La celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno se describe en la sección 19.6. *a*) ¿Qué volumen de $\text{H}_2(g)$, almacenado a 25°C a una presión de 155 atm, se necesitaría para que un motor eléctrico funcione con una corriente de 8.5 A durante 3.0 h? *b*) ¿Qué volumen (en litros) de aire por minuto pasará a través de la celda a 25°C y 1.00 atm para que el motor funcione? Suponga que el aire tiene 20% de O_2 en volumen y que todo el O_2 se consume en la celda. Los demás componentes del aire no participan en las reacciones de esta celda. Suponga que el gas se comporta idealmente.

19.38 Calcule la fem estándar de la celda de combustible de propano descrita en la página 788 a 25°C , dado que el ΔG_f° del propano es -23.5 kJ/mol .

Corrosión

Preguntas de repaso

19.39 Los utensilios de acero, como las tuercas y los tornillos, suelen recubrirse con una delgada capa de cadmio. Explique qué función tiene esta capa.

19.40 El “hierro galvanizado” es una hoja de acero recubierta con zinc; las latas de “estaño” se fabrican de hojas de acero recubiertas con estaño. Describa qué función tienen estos recubrimientos y la electroquímica de las reacciones de corrosión que suceden cuando un electrolito entra en contacto con la superficie raspada de una hoja de hierro galvanizado o una lata de estaño.

19.41 La plata deslustrada contiene Ag_2S . Las manchas de los utensilios de plata se pueden quitar sumergiéndolos en un recipiente de aluminio que contenga una disolución de un electrolito inerte, tal como NaCl . Explique el principio electroquímico de este procedimiento. [El potencial estándar de reducción de la reacción de semicelda $\text{Ag}_2\text{S}(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{S}^{2-}(ac)$ es -0.71 V .]

19.42 La tendencia del hierro a oxidarse depende del pH de la disolución. Explique esto.

Electrólisis

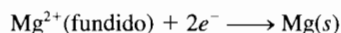
Preguntas de repaso

19.43 ¿Qué diferencia existe entre una celda electroquímica (como la de Daniell) y una celda electrolítica?

19.44 ¿Cuál es la contribución de Faraday a la electrólisis cuantitativa?

Problemas

19.45 La semirreacción en un electrodo es



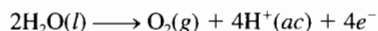
Calcule los gramos de magnesio que se formarán al aplicar 1.00 F al electrodo.

19.46 Considere la electrólisis del cloruro de bario fundido, BaCl₂. *a*) Escriba las semirreacciones. *b*) ¿Cuántos gramos de bario metálico se generan al pasar 0.50 A durante 30 minutos?

19.47 Considerando únicamente el costo de la electricidad, ¿sería más barato producir una tonelada de sodio o una tonelada de aluminio por electrólisis?

19.48 Si el costo de la electricidad para producir magnesio por electrólisis de cloruro de magnesio fundido es de 155 dólares por tonelada de metal, ¿cuál sería el costo (en dólares) de la electricidad necesaria para producir *a*) 10.0 toneladas de aluminio, *b*) 30.0 toneladas de sodio, *c*) 50.0 toneladas de calcio?

19.49 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es



Si se recogen 0.076 L de O₂ a 25°C y 755 mmHg, ¿cuántos faradays de electricidad se tienen que pasar a través de la disolución?

19.50 ¿Cuántos faradays de electricidad se necesitan para producir *a*) 0.84 L de O₂ a exactamente 1 atm y 25°C a partir de una disolución acuosa de H₂SO₄; *b*) 1.50 L de Cl₂ a 750 mmHg a 20°C a partir de NaCl fundido; *c*) 6.0 g de Sn a partir de SnCl₂ fundido?

19.51 Calcule qué cantidades de Cu y Br₂ se producen por 1.0 h en unos electrodos inertes que están en contacto con una disolución de CuBr₂ al pasar una corriente de 4.50 A.

19.52 Durante la electrólisis de una disolución acuosa de AgNO₃, se depositaron 0.67 g de Ag después de cierto tiempo. *a*) Escriba la semirreacción de la reducción de la Ag⁺. *b*) ¿Cuál es la probable semirreacción de oxidación? *c*) Calcule la cantidad de electricidad (en coulombs) utilizada.

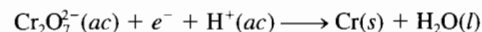
19.53 Se pasa una corriente continua a través de CoSO₄ fundido hasta que se producen 2.35 g de cobalto metálico. Calcule el número de coulombs de electricidad utilizada.

19.54 Una corriente eléctrica constante fluye durante 3.75 h a través de dos celdas electrolíticas conectadas en serie. Una de ellas contiene una disolución de AgNO₃ y la otra una disolución de CuCl₂. Durante este tiempo se depositan 2.00 g de plata en la primera celda. *a*) ¿Cuántos gramos de cobre se depositaron en la segunda celda? *b*) ¿Cuál es el flujo de corriente, en amperios?

19.55 ¿Cuál es la velocidad de producción (en kg por hora) de gas cloro en una celda electrolítica que utiliza NaCl acuoso como electrólito y por la cual pasa una corriente de

1.500 × 10³ A? La eficiencia del ánodo para la oxidación del Cl⁻ es de 93.0%.

19.56 El recubrimiento de cromo se aplica por electrólisis a los objetos suspendidos en una disolución de dicromato, de acuerdo con la siguiente semirreacción (no balanceada):



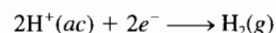
¿Cuánto tiempo (en horas) tomaría aplicar un recubrimiento de cromo de 1.0 × 10⁻² mm de espesor a la defensa de un auto, cuya área superficial es de 0.25 m², en una celda electrolítica en la que pasa una corriente de 25.0 A? (La densidad del cromo es 7.19 g/cm³.)

19.57 Al pasar una corriente de 0.750 A durante 25.0 minutos en una disolución de CuSO₄, se depositaron 0.369 g de cobre. Con esta información, calcule la masa molar del cobre.

19.58 Mediante el paso de una corriente de 3.00 A durante 304 s, se depositaron 0.300 g de cobre a partir de una disolución de CuSO₄. Calcule el valor de la constante de Faraday.

19.59 En cierto experimento de electrólisis, se depositaron 1.44 g de Ag en una celda que contenía una disolución acuosa de AgNO₃, mientras que en otra celda, conectada en serie con la celda de AgNO₃, y que contenía una disolución acuosa de XCl₃, se depositaron 0.120 g de cierto metal X. Calcule la masa molar de X.

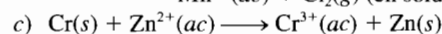
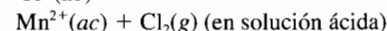
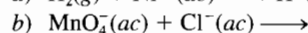
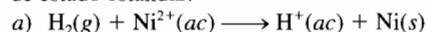
19.60 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es



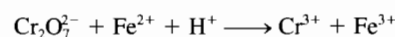
Si se recogen 0.845 L de H₂ a 25°C y 782 mmHg, ¿cuántos faradays de electricidad tuvieron que pasar a través de la disolución?

Problemas adicionales

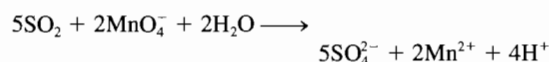
19.61 Para cada una de las siguientes reacciones redox, *i*) escriba las semirreacciones; *ii*) escriba la ecuación balanceada para la reacción global; *iii*) determine en qué dirección procederá la reacción espontánea en condiciones de estado estándar:



19.62 La oxidación de 25.0 mL de una disolución de Fe²⁺ consume 26.0 mL de una disolución ácida de K₂Cr₂O₇ 0.0250 M. Balancee la siguiente ecuación y calcule la concentración molar del Fe²⁺:



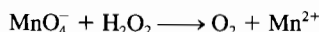
19.63 El SO₂ presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La concentración de SO₂ se puede determinar por valoración con una disolución patrón de permanganato, de la siguiente forma:



Calcule el número de gramos de SO₂ presentes en una muestra de aire si en la valoración se consumen 7.37 mL de una disolución de KMnO₄ 0.00800 M.

19.64 Una muestra de un mineral de hierro de 0.2792 g se disolvió en un exceso de una disolución ácida diluida. Todo el Fe(II) se convirtió en iones Fe(III). Para valorar la disolución se necesitaron 23.30 mL de KMnO₄ 0.0194 M. Calcule el porcentaje en masa de hierro en el mineral.

19.65 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente por valoración con una disolución valorada de permanganato de potasio en medio ácido, de acuerdo con la siguiente ecuación no balanceada:



a) Balancee esta ecuación. b) Si se gastaron 36.44 mL de una disolución de KMnO₄ 0.01652 M para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H₂O₂, calcule la molaridad de esta disolución.

19.66 El ácido oxálico (H₂C₂O₄) está presente en muchas plantas y verduras. a) Balancee la siguiente ecuación en disolución ácida:



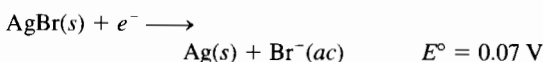
b) Si una muestra de 1.00 g de H₂C₂O₄ consume 24.0 mL de disolución de KMnO₄ 0.0100 M para que se alcance el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de H₂C₂O₄ en la muestra?

19.67 Complete la tabla siguiente. Determine si la reacción de la celda es espontánea, no espontánea o está en equilibrio.

<i>E</i>	ΔG	Reacción de la celda
> 0		
	> 0	
= 0		

19.68 El oxalato de calcio (CaC₂O₄) es insoluble en agua. Esta propiedad se ha utilizado para medir la cantidad de iones Ca²⁺ en la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución valorada de KMnO₄, como se describió en el problema 19.66. En una prueba se encuentra que el oxalato de calcio, aislado de una muestra de 10.0 mL de sangre, consume 24.2 mL de KMnO₄ 9.56 × 10⁻⁴ M en la valoración. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

19.69 Con la siguiente información, calcule el producto de solubilidad del AgBr:

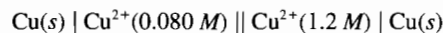


19.70 Considere la celda electroquímica formada por un EEH y una semicelda que utiliza la reacción Ag⁺(ac) + e⁻ → Ag(s). a) Calcule el potencial estándar de la celda. b) ¿Cuál es la reacción espontánea de la celda en condiciones de estado estándar? c) Calcule el potencial de la celda cuando el valor de [H⁺] en el electrodo de hidrógeno cambia a i) 1.0 × 10⁻² M; ii) 1.0 × 10⁻⁵ M. Los demás reactivos se mantienen en condiciones de estado estándar. d) De acuerdo con el arreglo de esta celda, sugiera un diseño para un potenciómetro.

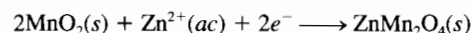
19.71 Una celda electroquímica está formada de un electrodo de plata que está en contacto con 346 mL de una disolución de AgNO₃ 0.100 M y un electrodo de magnesio que está en contacto con 288 mL de una disolución de Mg(NO₃)₂ 0.100 M. a) Calcule el *E* de la celda a 25°C. b) Se pasa una corriente a través de la celda hasta que se depositan 1.20 g de plata en el electrodo de plata. Calcule el *E* de la celda en esta etapa.

19.72 Explique por qué razón el gas cloro se puede preparar al electrolizar una disolución acuosa de NaCl, mientras que el gas flúor no se puede preparar por electrólisis de una disolución acuosa de NaF.

19.73 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración a 25°C:



19.74 La reacción catódica en la celda de Leclanché está dada por la reacción



Si una celda de Leclanché produce una corriente de 0.0050 A, calcule cuántas horas durará esta corriente si inicialmente hay 4.0 g de MnO₂ en la celda. Suponga que hay un exceso de iones Zn²⁺.

19.75 Suponga que se le pide verificar experimentalmente las reacciones de los electrodos que se muestran en el ejemplo 19.8. Además del equipo y de la disolución, se le dan dos trozos de papel tornasol, uno azul y otro rojo. Describa los pasos que seguiría en este experimento.

19.76 Durante varios años no se tenía claro si los iones mercurio(I) existían en disolución como Hg⁺ o como Hg₂²⁺. Para distinguir entre estas dos posibilidades, se podría montar el siguiente sistema:



donde la disolución A contiene 0.263 g de nitrato de mercurio(I) por litro y la disolución B contiene 2.63 g de nitrato de mercurio(I) por litro. Si la fem medida para esta celda es 0.0289 V a 18°C, ¿qué se podría concluir acerca de la naturaleza de los iones de mercurio(I)?

19.77 Una disolución acuosa de KI a la cual se añadieron unas gotas de fenoltaleína, se electrolizó con un dispositivo como el que se muestra en la página siguiente.

Describa lo que observaría en el ánodo y en el cátodo. (Sugerencia: el yodo molecular es ligeramente soluble en agua, pero en presencia de iones I⁻, forma iones I₃ de color café. (Véase el problema 12.102.)

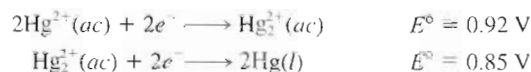


- 19.78** Un trozo de magnesio metálico que pesa 1.56 g se sumerge en 100.0 mL de AgNO_3 0.100 M a 25°C. Calcule los valores de $[\text{Mg}^{2+}]$ y $[\text{Ag}^+]$ en disolución en equilibrio. ¿Cuál es la masa de magnesio remanente? El volumen permanece constante.
- 19.79** Describa un experimento que le permita determinar cuál es el cátodo y cuál es el ánodo en una celda electroquímica que utiliza electrodos de cobre y de zinc.
- 19.80** Una disolución acidificada se electrolizó usando electrodos de cobre. Al pasar una corriente constante de 1.18 A, el ánodo perdió 0.584 g después de 1.52×10^3 s. a) ¿Cuál es el gas producido en el cátodo y cuál es su volumen a TPE? b) Dado que la carga de un electrón es de 1.6022×10^{-19} C, calcule el número de Avogadro. Suponga que el cobre se oxida a iones Cu^{2+} .
- 19.81** En cierto experimento de electrólisis donde participan iones Al^{3+} , se recuperan 60.2 g de Al cuando se utiliza una corriente de 0.352 A. ¿Cuántos minutos duró la electrólisis?
- 19.82** Considere la oxidación del amoníaco:

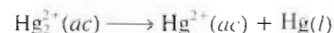


- a) Calcule el ΔG° de la reacción. b) Si esta reacción fuera a utilizarse en una celda de combustible, ¿cuál debería ser el potencial estándar de la celda?
- 19.83** Se construye una celda electroquímica al sumergir un trozo de alambre de cobre en 25.0 mL de una disolución de CuSO_4 0.20 M y una tira de zinc en 25 mL de una disolución de ZnSO_4 0.20 M. a) Calcule la fem de la celda a 25°C y prediga lo que sucedería si se agrega un poco de disolución concentrada de NH_3 a i) la disolución de CuSO_4 y ii) la disolución de ZnSO_4 . Suponga que el volumen en cada compartimiento se mantiene a 25.0 mL. b) En otro experimento se añadieron 25.0 mL de NH_3 3.00 M a la disolución de CuSO_4 . Si la fem de la celda es 0.68 V, calcule la constante de formación (K_f) del $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.
- 19.84** En un experimento de electrólisis, una estudiante pasa la misma cantidad de electricidad a través de dos celdas electrolíticas, una de ellas contiene una sal de plata y la otra una sal de oro. Al paso del tiempo, encuentra que se han depositado 2.64 g de Ag y 1.61 g de Au en los cátodos. ¿Cuál es el estado de oxidación del oro en la sal de oro?
- 19.85** A la gente que vive en los países con clima frío donde abunda la nieve, se les advierte que no calienten sus garages en el invierno. ¿En qué base electroquímica se fundamenta esta recomendación?

19.86 Dado que



Calcule el ΔG° y la K del siguiente proceso a 25°C:

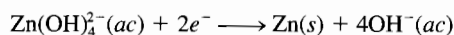


(La reacción anterior es un ejemplo de una *reacción de dismutación*, donde un elemento que está en un estado de oxidación puede ser oxidado y reducido al mismo tiempo.)

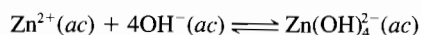
- 19.87** El flúor (F_2) se obtiene por electrólisis de fluoruro de hidrógeno líquido (HF) que contiene fluoruro de potasio (KF). a) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global del proceso. b) ¿Cuál es la razón de agregar KF? c) Calcule el volumen de F_2 (en litros) recogido a 24.0°C y 1.2 atm después de electrolizar la disolución durante 15 h con una corriente de 502 A.
- 19.88** 300 mL de una disolución de NaCl se electrolizaron durante 6.00 minutos. Si el pH de la disolución final fue 12.24, calcule la corriente promedio utilizada.
- 19.89** El cobre se purifica industrialmente por electrólisis. El cobre impuro actúa como ánodo, mientras que el cátodo es de cobre puro. Los electrodos se sumergen en una disolución de CuSO_4 . Durante la electrólisis, el cobre del ánodo entra a la disolución como Cu^{2+} , mientras que los iones Cu^{2+} se reducen en el cátodo. a) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global para este proceso electrolítico. b) Suponga que el ánodo estaba contaminado con Zn y Ag. Explique qué le sucede a estas impurezas durante la electrólisis. c) ¿Cuántas horas llevará obtener 1.00 kg de Cu con una corriente de 18.9 A?
- 19.90** Una disolución acuosa de una sal de platino se electroliza con una corriente de 2.50 A por 2.00 horas. Como resultado, se forman 9.09 g de Pt metálico en el cátodo. Calcule la carga de los iones Pt en esta disolución.
- 19.91** Considere una celda electroquímica que consta de un electrodo de magnesio en contacto con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M y un electrodo de cadmio que hace contacto con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M. Calcule el E° de la celda y dibuje un diagrama en el que se muestren el cátodo, el ánodo y la dirección del flujo de electrones.
- 19.92** Una corriente de 6.00 A pasa durante 3.40 horas a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido. Si el volumen de O_2 gaseoso generado en el ánodo es 4.26 L (a TPE), calcule la carga (en culombios) de un electrón.
- 19.93** El oro no se disuelve en ácido nítrico ni en ácido clorhídrico concentrados. Sin embargo, el metal sí se disuelve en una mezcla de los dos ácidos (una parte de HNO_3 y tres partes de HCl en volumen), conocida como *agua regia*. a) Escriba la ecuación balanceada de esta reacción. (Sugerencia: entre los productos formados figuran HAuCl_4 y NO_2 .) b) ¿Cuál es la función del HCl?
- 19.94** Explique por qué las celdas electroquímicas que más se utilizan dan voltajes de no más de 1.5 a 2.5 V. ¿Cuáles

son los proyectos para el desarrollo experimental de celdas electroquímicas que suministren voltajes de 5 V o más?

- 19.95** Una varilla de plata y un EEH se sumergen en una disolución acuosa saturada de oxalato de plata, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25°C . La diferencia de potencial medido entre la varilla y el EEH es 0.589 V. Calcule la constante del producto de solubilidad del oxalato de plata.
- 19.96** El zinc es un metal anfotérico; es decir, reacciona con ácidos y con bases. El potencial estándar de reducción es -1.36 V para la reacción



Calcule la constante de formación (K_f) para la reacción:

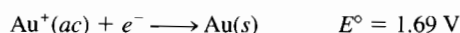


- 19.97** Utilice los datos de la tabla 19.1 para determinar si el peróxido de hidrógeno puede experimentar una reacción de dismutación en un medio ácido: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.
- 19.98** Las magnitudes (pero *no* los signos) de los potenciales estándar de reducción de dos metales X y Y son



donde la notación $| |$ significa que sólo se muestra la magnitud (pero no el signo) del valor de E° . Cuando se conectan las semiceldas de X y Y los electrones fluyen desde X hacia Y . Cuando X se conecta a un EEH, los electrones fluyen desde X hacia el EEH. *a)* ¿Los valores de E° de las reacciones de semicelda son positivos o negativos? *b)* ¿Cuál es la fem estándar de una celda formada por X y Y ?

- 19.99** Una celda electroquímica se construye de la siguiente manera. Una semicelda consta de un alambre de platino sumergido en una disolución que contiene $\text{Sn}^{2+}\ 1.0\text{ M}$ y $\text{Sn}^{4+}\ 1.0\text{ M}$; la otra semicelda tiene una varilla de talio sumergida en una disolución 1.0 M de Tl^+ . *a)* Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global. *b)* ¿Cuál es la constante de equilibrio a 25°C ? *c)* ¿Cuál será el voltaje de la celda si la concentración de Tl^+ se incrementa diez veces? ($E^\circ_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0.34\text{ V}$.)
- 19.100** Dado el potencial estándar de reducción del Au^{3+} en la tabla 19.1 y



conteste lo siguiente: *a)* ¿Por qué el oro no se opaca con el aire? *b)* ¿La siguiente reacción de dismutación podrá llevarse a cabo espontáneamente?



c) Prediga la reacción entre el oro y el flúor gaseoso.

- 19.101** La ingestión de una cantidad muy pequeña de mercurio no se considera peligrosa. ¿Esta aseveración seguirá siendo válida si en el jugo gástrico del estómago hubiera ácido nítrico en lugar de ácido clorhídrico?

- 19.102** Cuando se valoran 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} con 23.0 mL de $\text{KMnO}_4\ 0.0200\text{ M}$ (en ácido sulfúrico diluido), todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+} . La disolución se trata después con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+} . Por último, a la disolución se le agregan 40.0 mL de la misma disolución de KMnO_4 para oxidar los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} . Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original.

- 19.103** Considere la celda de Daniell que se muestra en la figura 19.1. Cuando se observa externamente, el ánodo parece ser negativo y el cátodo positivo (los electrones fluyen del ánodo al cátodo). Sin embargo, en una disolución los aniones se mueven hacia el ánodo, lo cual significa que debe ser positivo para los aniones. Como el ánodo no puede ser al mismo tiempo positivo y negativo, dé una explicación para esta situación aparentemente contradictoria.

- 19.104** Las baterías de plomo se clasifican según el número de amperios que pueden suministrar por hora. *a)* Demuestre que $1\text{ A} \cdot \text{h} = 3\ 600\text{ C}$. *b)* Los ánodos de plomo de cierto acumulador de plomo tienen una masa total de 406 g. Calcule la capacidad teórica máxima del acumulador en amperios por hora. Explique por qué en la práctica no se obtiene tanta energía del acumulador. (*Sugerencia:* suponga que todo el plomo se utilizará en la reacción electroquímica y consulte las reacciones del electrodo en la página 785) *c)* Calcule el E°_{celda} y el ΔG° del acumulador.
- 19.105** La concentración de ácido sulfúrico en un acumulador de plomo que ha dado servicio en un automóvil durante cierto tiempo, se ha reducido de 38% en masa (densidad = 1.29 g/mL) a 26% en masa (1.19 g/mL). Suponga que el volumen del ácido permanece constante a 724 mL. *a)* Calcule la carga total en culombios suministrada por el acumulador. *b)* ¿Cuánto tiempo (en horas) tomará recargar la batería para tener la concentración original de ácido sulfúrico utilizando una corriente de 22.4 amperios?

- 19.106** Considere una celda de Daniell que opera en condiciones que no son estándares. Suponga que la reacción de la celda está multiplicada por dos. ¿Qué efecto tendrá esto en cada una de las siguientes cantidades en la ecuación de Nernst? *a)* E , *b)* E° , *c)* Q , *d)* $\ln Q$ y *e)* n ?

- 19.107** Una cuchara se cubrió con plata mediante un proceso de electrólisis en una disolución de AgNO_3 . *a)* Elabore un diagrama para este proceso. *b)* Si se depositaron 0.884 g de Ag en la cuchara a una corriente constante de 18.5 mA, ¿cuánto tiempo (en minutos) llevó el proceso electrolítico?

- 19.108** ¿El F_2 se podrá convertir en un agente oxidante más fuerte si se incrementa la concentración de H^+ ? Explique su respuesta.

- 19.109** El interés por los autos eléctricos ha aumentado notablemente. Enumere algunas ventajas y desventajas de los autos eléctricos en comparación con los automóviles de motor de combustión interna.

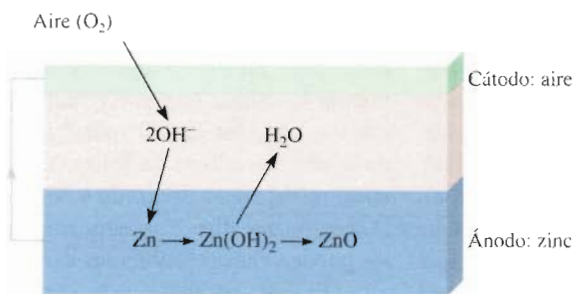
- 19.110** Calcule la presión de H_2 (en atm) necesaria para mantener el equilibrio en la siguiente reacción a 25°C :



Dado que $[Pb^{2+}] = 0.035 M$ y la disolución se mantiene a un pH de 1.60.

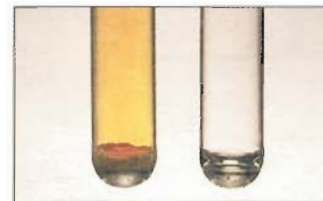
19.111 Un trozo de un listón de magnesio y un alambre de cobre se sumergen parcialmente en una disolución de HCl 0.1 M contenida en un vaso. Los metales se conectan externamente con otra pieza de alambre metálico. En las superficies de Cu y Mg se aprecian las burbujas que se desprenden. *a)* Escriba las ecuaciones que representen las reacciones que se llevan a cabo en los metales. *b)* ¿Qué evidencia visual buscaría para demostrar que el Cu no se oxida a Cu^{2+} ? *c)* En alguna etapa, se añade una disolución de NaOH al vaso para neutralizar el HCl. Si se añade más NaOH, se forma un precipitado blanco. ¿De qué es el precipitado?

19.112 La batería de zinc y aire promete mucho para los automóviles eléctricos debido a que es ligera y recargable:

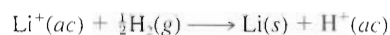


La transformación neta es $Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$. *a)* Escriba las semirreacciones en los electrodos de zinc y aire y calcule la fem estándar de la batería a 25°C. *b)* Calcule la fem en condiciones reales de operación, cuando la presión parcial de oxígeno es 0.21 atm. *c)* ¿Cuál es la densidad de energía (medida como la energía en kilojoules que puede obtenerse de un kilogramo de metal) del electrodo de zinc? *d)* Si se debe extraer una corriente de $2.1 \times 10^5 A$ de la batería de zinc y aire, ¿qué volumen de aire (en litros) habría que suministrar a la batería por segundo? Suponga que la temperatura es 25°C y que la presión parcial de oxígeno es 0.21 atm.

19.113 Calcule el E° de la reacción de mercurio con *a)* HCl 1 M y *b)* HNO_3 1 M. ¿Qué ácido oxidará el Hg a Hg_2^{2+} en condiciones de estado estándar? ¿Puede identificar cuál de los tubos de ensayo que se muestran en seguida contiene HNO_3 y Hg y cuál contiene HCl y Hg?



19.114 Dado que todos los metales alcalinos reaccionan con agua, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de estos metales como en el caso, por ejemplo, del zinc. Examine la siguiente reacción hipotética en un método indirecto



Empleando la ecuación adecuada presentada en este capítulo y los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule el E° de la reacción $Li^+(ac) + e \rightarrow Li(s)$ a 298 K. Compare sus resultados con los de la tabla 19.1. (Busque la constante de Faraday en la cubierta interna del texto.)

Respuestas a los ejercicios

19.1 $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$. **19.2** No. **19.3** 0.34 V. **19.4** 1.1×10^{-42} . **19.5** $\Delta G^\circ = -4.1 \times 10^2$ kJ/mol. **19.6** Sí. **19.7** 0.38 V. **19.8** Ánodo, O_2 ; catodo, H_2 . **19.9** $2.0 \times 10^4 A$.