

UNIDAD
DIDÁCTICA

9

Reacciones de oxidación-reducción. Pilas. Electrolisis.

SUMARIO

ESQUEMA DE LOS CONTENIDOS

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

DESARROLLO DE LA UNIDAD

1. Introducción
2. Ajuste de reacciones redox
 - 2.1. Método del número de oxidación o método redox
 - 2.2. Método del ion-electrón
3. Equivalentes gramo de oxidantes y reductores
4. Valoraciones en procesos redox

5. Electrolisis
6. Leyes de Faraday
7. Pilas
8. Potenciales de electrodo
9. Electrodo normal de hidrógeno y potenciales de reducción.
10. Efecto de las concentraciones en los potenciales de electrodo. Ecuación de Nernst
11. Relación entre E^0 , ΔG^0 y K
12. Predicción de la evolución de un sistema redox

CONCEPTOS BÁSICOS A RETENER

PROBLEMAS RESUELTOS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

En esta unidad se desarrollan los fundamentos de las reacciones de **óxido-reducción**, o simplemente, reacciones **redox**, a veces también, llamadas reacciones de transferencia de electrones, ya que existe una transferencia de electrones entre los reactivos, lo que provoca cambios en el estado de oxidación.

Primero se analizan la forma de ajuste de estas reacciones, ya que a veces no es evidente el ajuste. A continuación, se aborda, otros temas relacionados con la transferencia de electrones, como la electrolisis o el funcionamiento de las pilas.

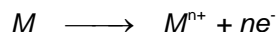


1. INTRODUCCIÓN

Antes de nada, vamos a introducir algunos conceptos que son necesarios para la comprensión de este tema.

Oxidación y reducción.

Un átomo, molécula o ion se oxida cuando en un proceso químico pierde electrones; esos electrones son transferidos a otra sustancia denominada agente oxidante. La ecuación de oxidación es



Un átomo, molécula o ion se reduce cuando en un proceso químico gana electrones; los electrones son transferidos desde otra sustancia denominada agente reductor. La ecuación de reducción es

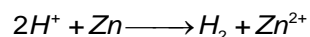


Por tanto, para que una sustancia gane electrones, otra tiene que perderlos. La reacción que tiene lugar entre un oxidante y un reductor se denomina reacción de oxidación-reducción, o más frecuentemente reacción redox. Para que exista una oxidación tiene que haber a la misma vez una reducción, es decir los electrones que se generan en un lado se tienen que consumir en otro.

El **ánodo** es el lugar donde se produce la oxidación, mientras que el **cátodo** es el lugar donde se produce la reducción. (regla nemotécnica vocal con vocal y consonante con consonante). Es común,

recordar la relación ánodo-oxidación y cátodo-reducción, pero no se recuerda que tanto ánodo como cátodo son los lugares donde se producen las reacciones, y se puede producir en sustancias que no intervengan en las reacciones. Así es muy típico usar catalizadores metálicos para producir reacciones como la formación de gases a partir de sustancias en disolución.

Ejemplo 1: Cuando el Zn se pone en contacto con el ácido sulfúrico se produce la reacción



En esta reacción el Zinc metálico se oxida a ion Zn^{2+} , mientras que los protones se reducen a hidrógeno que se desprende como un gas y se formarán burbujas en el seno de la disolución, normalmente en un electrodo inerte que no interviene en la reacción.

Hay reacciones en las que la misma sustancia se oxida y se reduce; estos procesos reciben el nombre de dismutación o desproporción.

Número de oxidación

A cada átomo de un compuesto se le asigna un número de oxidación, que se define como el número de electrones ganados o perdidos con respecto al átomo aislado. El número de oxidación es, por tanto, una carga formal y no real, ya que en enlaces covalentes o parcialmente covalentes los electrones no son completamente transferidos.

En especies químicas mono atómicas, el número de oxidación coincide con la carga real del átomo. Por ejemplo, los números de oxidación de las especies Mg^{2+} , Au, Cl^- son, respectivamente, +2, 0, y -1.

Para conocer el número de oxidación de un elemento en especies químicas poliatómicas se deben aplicar las siguientes reglas:

1. El número de oxidación de los elementos en estado libre es cero.
2. El número de oxidación del hidrógeno en sus componentes es +1, salvo en los hidruros metálicos, que es -1.
3. El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2, salvo en los peróxidos, que es -1.
4. El número de oxidación de los metales alcalinos es siempre +1. En de los alcalinotérreos es siempre +2.
5. En los halogenuros el número de oxidación de los halógenos es -1.
6. Los números de oxidación de los restantes elementos se calculan teniendo en cuenta las reglas anteriores y además, que la suma algebraica de los números de oxidación de los átomos en una molécula es cero, y si se trata de una especie iónica es igual a la carga de ésta.

Ejemplo 2: Para determinar el número de oxidación del azufre en el CaS lo primero hay que tener en cuenta que es el Ca es un alcalinotérreo (regla 4), por tanto, el número de oxidación del calcio es +2

Después como el CaS es una especie neutra, hay que tener en cuenta que

$$N^{\circ}ox(Ca) + N^{\circ}ox(S) = 0 \quad (\text{regla 6}), \text{ por tanto}$$

$$2 + N^{\circ}ox(S) = 0 \Rightarrow N^{\circ}ox(S) = -2$$

Ejemplo 3: Para determinar el número de oxidación del azufre en el SO_4^{2-} cómo se puede apreciar es una especie iónica de carga -2, por tanto,

$$4N^{\circ}ox(O) + N^{\circ}ox(S) = -2 \quad (\text{regla 6})$$

$$\text{Y además como } N^{\circ}ox(O) = -2 \quad (\text{regla 3}),$$

$$\text{Entonces } 4(-2) + N^{\circ}ox(S) = -2 \Rightarrow N^{\circ}ox(S) = +6$$

Como hemos visto en los dos ejemplos anteriores podemos concluir que un mismo elemento puede tener distinto número de oxidación en distintos compuestos.

Por otra parte, no se debe confundir número de oxidación con valencia. La valencia tiene que ver con los enlaces que puede formar un determinado átomo y eso depende de su capa de valencia, es decir la capa de electrones más externa que es con la que se forman los enlaces.

El estado de oxidación es algo similar y en la mayoría de los casos coincide, pero no siempre, y es que depende de con quien se enlace un determinado átomo, ya que, si el enlace se rompiera y se formará un ión, el átomo enlazado puede llevarse o dejarle a él los electrones. Esa es la clave, por eso:

- si se une a uno que sea más electronegativo que él, cuando se rompiera el enlace, y se formará un ion, el otro átomo se llevaría los electrones y el átomo quedaría con carga positiva
- si se une a uno que sea menos electronegativo que él, cuando se rompiera el enlace, y se formará un ion, el átomo se quedaría con los electrones y se quedará con carga negativa.

Casi lo mejor es ponerlo con ejemplos.

Ponemos un ejemplo sencillo, el carbono sabemos que tiene valencia 4, y formará 4 enlaces con los átomos que se enlace, veremos que depende de con quien se enlace, entonces el estado de oxidación de carbono va a variar:

- $CH_4 \rightarrow H: +1 \Rightarrow C: -4$ el hidrógeno actúa con valencia 1, es menos electronegativo que el carbono y por tanto le dejaría en caso hipotético de que se formarían iones los electrones al carbono se quedarían en el carbono.
- $CH_3Cl \rightarrow H = +1, Cl = -1 \Rightarrow C = -2$ Ahora hemos sustituido un hidrógeno por un cloro, que es más electronegativo que el carbono y por tanto le dejaría los electrones al carbono.

Si continuamos sustituyendo átomos de hidrógeno por átomos de cloro vemos que:

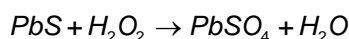
- $CH_2Cl_2 \rightarrow H = +1, Cl = -1 \Rightarrow C = 0$
- $CHCl_3 \rightarrow H = +1, Cl = -1 \Rightarrow C = +2,$
- $CCl_4 \rightarrow Cl = -1 \Rightarrow C = +4$

2. AJUSTE DE REACCIONES REDOX

Una vez formulada una reacción redox hay que identificar las especies que se oxidan y las que reducen. El ajuste estequiométrico se puede realizar siguiendo alguno de los dos métodos que se indican a continuación.

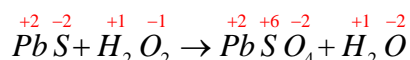
2.1. MÉTODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN O MÉTODO REDOX

Consiste en igualar el aumento total de los números de oxidación de los átomos que se oxidan con la disminución total de los números de oxidación de los átomos que se reducen. Sea la reacción



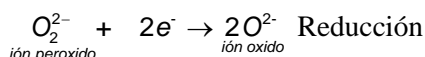
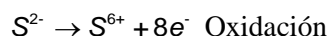
Para ajustarla seguiremos los siguientes pasos:

Se coloca sobre el símbolo de cada átomo los números de oxidación correspondientes

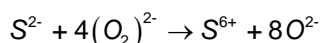
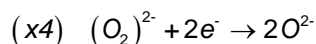
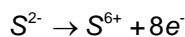


Se observa qué átomos se oxidan y cuáles se reducen. En este caso, el Pb y el H no se oxidan ni se reducen. El azufre se oxida, ya que su número de oxidación cambia -2 a +6. El oxígeno se reduce, ya que su número de oxidación cambia de -1 a -2 (tanto en la sal como en el agua). Recordemos que únicamente en los peróxidos (grupo O_2^{2-}) el número de oxidación del oxígeno es -1 y en el resto de los compuestos oxigenados su estado de oxidación es siempre -2.

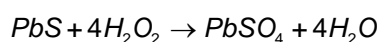
Se escriben las reacciones que ilustran dichos procesos.



Como el número de electrones que gana una especie debe perderles la otra, se multiplica la segunda semirreacción por cuatro. A continuación, se suman



Finalmente, se trasladan estos resultados a la ecuación redox

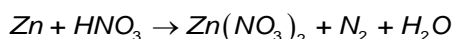


Hay que observar se obtienen 8 O^{2-} , cuatro de ellos forman parte del $PbSO_4$ y los otros cuatro corresponden a moléculas de agua.

2.2. MÉTODO DEL ION-ELECTRÓN

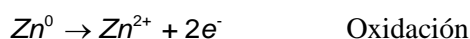
La base de este método consiste en separar la reacción completa en las semirreacciones de oxidación y de reducción considerando las especies iónicas que intervienen en cada una de ellas.

Este es el método más utilizado. Veamos por ejemplo siguiente reacción

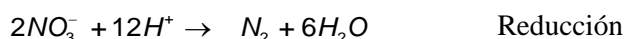


Para ajustarla seguiremos los siguientes pasos:

Se escriben las semirreacciones correspondientes a los procesos que tienen lugar, en forma iónica.



Por ser una reacción en medio ácido (HNO_3), para reducir la cantidad de oxígeno de un ion se utiliza el ion H^+ en doble cantidad que los átomos de oxígeno para formar agua, es decir:

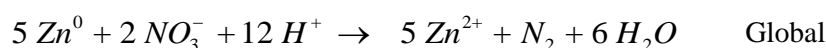
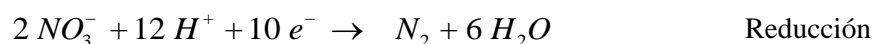


Obsérvese que hay el mismo número de átomos de cada clase en ambos miembros de la semirreacción.

Se iguala el número de cargas de los dos miembros de cada semirreacción. En la de oxidación ya se ha hecho. En la de reducción tenemos una carga negativa por cada ion nitrato, NO_3^- en total dos cargas negativas; y una positiva por cada protón, H^+ , en total 12 cargas positivas. Por tanto, habrá que sumar 10 cargas, electrones. El resultado será

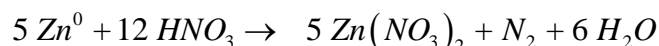


Se equilibra el número de electrones de las dos semirreacciones y se suman. En este caso se multiplica por 5 la reacción de oxidación.



Se trasladan los resultados de esta ecuación iónica a la ecuación molecular. En el ejemplo, se tiene presente que dos iones NO_3^- han dado lugar al N_2 , pero los iones NO_3^- que forman la sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ también proceden del HNO_3 . Al trasladar los resultados de una ecuación iónica a una molecular hay que igualar además el número de átomos que no sufran oxidación ni reducción, ya que el ajuste redox conduce a una ecuación iónica en la que sólo intervienen las especies implicadas en la pérdida o ganancia de electrones.

Por tanto, la ecuación igualada es



Si el medio es básico, en vez de ácido, en lugar de H^+ para reducir el contenido de oxígeno de un ión se utilizan tantas moléculas de agua como oxígeno haya que eliminar, y entonces en el segundo miembro aparecerá doble cantidad de iones OH^- .

Si en el proceso de ajuste en vez de disminuir el contenido de oxígeno aumentará, se adicionarán los iones H^+ y OH^- a los otros miembros de las ecuaciones.

En las ecuaciones redox se omite la notación indicativa del estado físico de las sustancias, (s), (l), (g), (aq), y sólo se utiliza cuando no resulta evidente.

Para un mayor detalle de los estos métodos de ajuste de reacciones, mirar en el AULA VIRTUAL en **Material Complementario: Fundamentos de Química Básica** hay una entrada de ajuste de reacciones químicas en que están detalladas con ejemplos estos métodos.

3. EQUIVALENTES GRAMO DE OXIDANTES Y REDUCTORES

En un proceso de oxidación o de reducción el equivalente gramo, Eq-g, de un oxidante (reductor) es un número de gramos igual a su peso molecular, PM, dividido por el número de electrones ganados (o perdidos) por un mol del compuesto en cada semirreacción.

$$Eq-g = \frac{PM}{n_e}$$

Ejemplo 4. El equivalente gramo del H_2S cuando actúa como reductor oxidándose a H_2SO_4 se calcula de la forma siguiente:

Primero se escribe la ecuación de oxidación

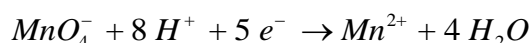


Obsérvese que el número de electrones cedidos es 8, por tanto, el equivalente gramo del H_2S será

$$\frac{PM(H_2S)}{8} = \frac{34}{8} = 4,25 g$$

Ejemplo 5. El equivalente gramo del $KMnO_4$ cuando se reduce a Mn^{2+} se calcula de la forma siguiente:

Primero se escribe la ecuación de reducción



Obsérvese que el número de electrones ganados es 5, por tanto, el equivalente gramo del $KMnO_4$ en esta reacción es

$$\frac{PM(KMnO_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 g$$

4. VALORACIONES EN PROCESOS REDOX

Se basan en los mismos principios que las valoraciones ácido-base. Un litro de disolución 1 normal de agente oxidante oxidará exactamente 1 litro de disolución 1 normal de agente reductor. La reacción se completa cuando el número de equivalentes de oxidante es igual al número de equivalentes de reductor. Por tanto,

$$N_{ox} \cdot V_{ox} = N_{red} \cdot V_{red} = \text{número equivalentes}$$

Al igual que en las reacciones ácido-base, en las valoraciones redox es posible observar el punto final de una valoración utilizando un sistema indicador adecuado.

5. ELECTROLISIS

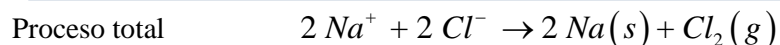
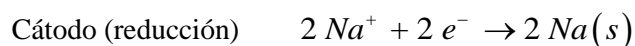
Hay reacciones redox que sólo tienen lugar si se les suministra energía por medio de una corriente eléctrica aplicada desde el exterior, ya que no son espontáneas y el ΔG es negativo. Este proceso recibe el nombre general de electrolisis, que proviene de latín que significa separación por electricidad.

La electrolisis normalmente se realiza en las cubas electrolíticas, que son unos depósitos que contienen el electrolito disuelto o fundido y dos electrodos. Los electrolitos, disueltos o fundidos, conducen la corriente eléctrica por medio de los iones positivos y negativos, al mismo tiempo que se produce algún cambio químico en los electrodos.

En cada uno de los electrodos de una cuba electrolítica se produce una de las semirreacciones del proceso redox:

- En el ánodo, o electrodo positivo, se descargan los aniones. Se produce la oxidación.
- En el cátodo, o electrodo negativo, se descargan los cationes. Se produce la reducción.

Veamos un ejemplo, en la electrolisis del NaCl fundido cuando se pasa la corriente eléctrica se producen las siguientes semirreacciones en los electrodos:



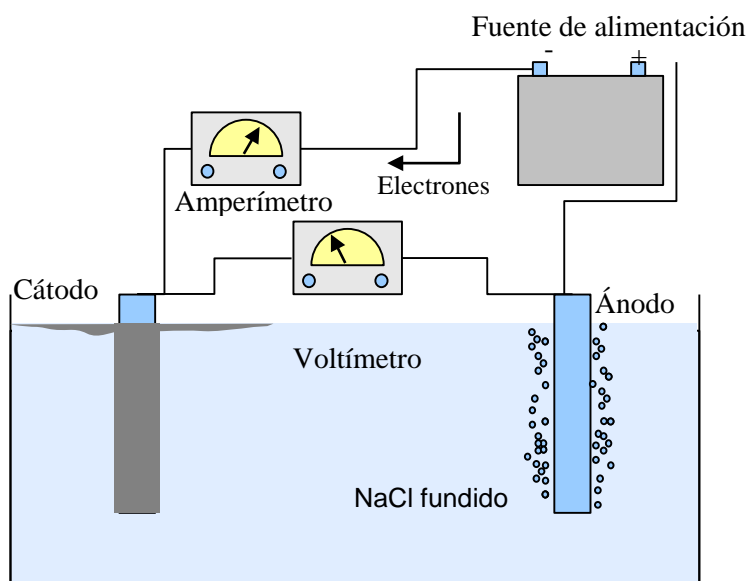


Figura 1. Electrolisis de NaCl fundido.

Este no es un proceso espontáneo, excepto a temperaturas superiores a 800°C, por tanto, la energía que tengo que suministrar al proceso para contrarrestar la no espontaneidad del proceso se aporta en forma de energía eléctrica.

6. LEYES DE FARADAY

La cantidad de sustancia depositada o desprendida en cada electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por los electrodos.

Para una cantidad de electricidad dada, las masas de las diferentes sustancias liberadas son directamente proporcionales a los equivalentes-gramo redox de las mismas.

La cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente-gramo redox de cualquier sustancia es 1 Faraday. Esto es evidente si se tiene en cuenta que para liberar un equivalente-gramo (mol/número de cargas) se necesita un mol de electrones, es decir:

$$1F = N^{\circ} \text{ Avo. de cargas de electrones} = 6,02310^{23} e^{-} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \frac{C}{e^{-}} = 96487C \approx 96500C$$

De las leyes de Faraday se deduce la relación existente entre la masa de un elemento depositada en un electrodo y la cantidad de electricidad que ha pasado por el circuito.

$$\frac{\text{masa depositada}}{\text{equivalente gramo}} = \frac{\text{número de culombios}}{96.500C / Eq - g} = \frac{I \cdot t}{96.500C / Eq - g}$$

de donde la masa (en gramos) de la sustancia depositada es

$$\text{masa depositada} = \frac{eq - g \cdot I \cdot t}{96.500C / Eq - g}$$

siendo:

I: La intensidad de la corriente expresada en amperios.

t: El tiempo en segundos durante el que circula dicha intensidad.

Eq-g: El equivalente gramo de la sustancia depositada.

7. PILAS

Las pilas voltaicas o galvánicas son células electroquímicas en las que tiene lugar espontáneamente un proceso de oxidación-reducción que produce energía eléctrica.

Para que se produzca un flujo de electrones es necesario separar físicamente las dos semirreacciones del proceso.

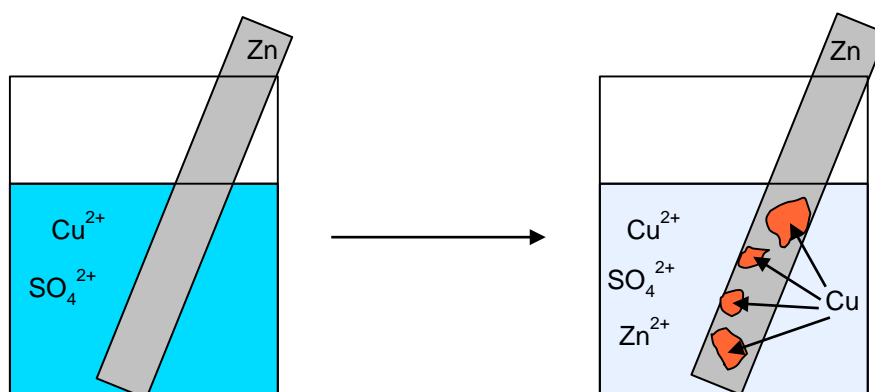
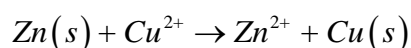


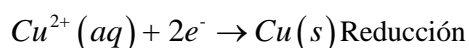
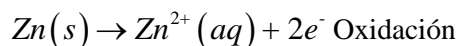
Figura 2. Reacción que se produce cuando se introduce una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cobre. La lámina de cinc se recubre de cobre.

Al introducir una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cobre (de color azul), se observa que la disolución se decolora y pierde intensidad el color azul, y, simultáneamente, la lámina se cubre de cobre metálico. Por otra parte, analizando el contenido de la disolución se detecta la presencia de iones Zn^{2+} . Todo ello pone de manifiesto que ha tenido lugar espontáneamente la siguiente reacción redox.



Esta reacción, en la que está basada la pila de Daniell, se produce por una «mayor tendencia» de los iones Zn^{2+} a estar en disolución que los iones Cu^{2+} . Cada ion Zn^{2+} que se disuelve deja libres dos electrones en la lámina que son captados por un ion Cu^{2+} de la disolución reduciéndose a Cu metálico.

Los iones SO_4^{2-} no intervienen en el proceso. Para que se produzca una corriente continua es necesario que los electrones pasen por un circuito eléctrico externo, lo que ocurre cuando se separan las dos semirreacciones en diferentes compartimentos:



De esta forma, los electrones liberados en la reacción de oxidación del Zn pasan por un conductor para reducir el ion Cu^{2+} .

La separación de ambos procesos puede realizarse utilizando un tabique poroso, o utilizando dos recipientes unidos por un puente salino

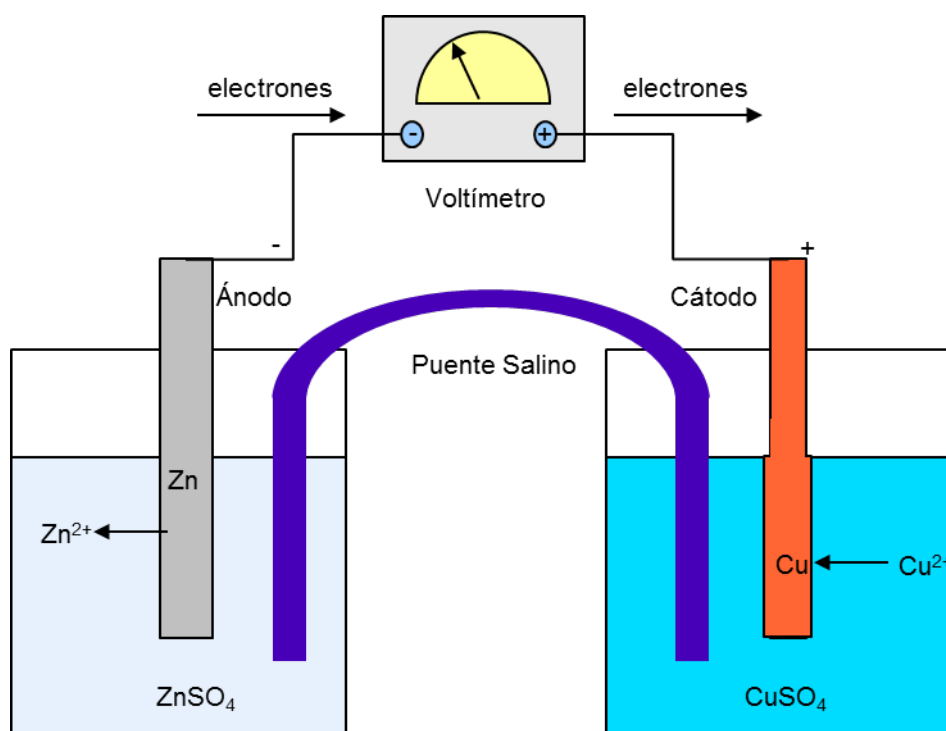


Figura 3. Pila de cinc/cobre cuyo potencial es 1,10 V.

Un puente salino es un tubo en forma de U que contiene una disolución concentrada de electrolito inerte respecto al proceso redox (por ejemplo, KCl). El puente salino debe cumplir tres funciones que son permitir el contacto eléctrico entre las disoluciones, impedir que se mezclen y mantener la neutralidad eléctrica en cada semipila.

A medida que transcurre el proceso, la lámina de cinc se va disolviendo y perdiendo peso, mientras que lo gana la de cobre al depositarse iones Cu^{2+} sobre ella. También la disolución de iones cinc se va saturando y la de iones cobre se va diluyendo. Así, al cabo de cierto tiempo, la pila se agota.

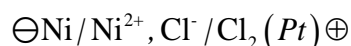
La pila descrita se representa mediante la notación



A la izquierda se coloca el símbolo , \ominus , electrodo negativo (ánodo que es donde se produce la oxidación). A la derecha, la semipila que contiene el electrodo positivo, \oplus , (cátodo donde tiene lugar la reducción).

Los electrones pasan, a través del conductor, del ánodo al cátodo.

El símbolo | representa el contacto del electrodo con su disolución, y el símbolo || representa la comunicación líquida entre las disoluciones de las dos semipilas. Si no existe separación física de las disoluciones, las semirreacciones se separan por medio de una coma, por ejemplo



Aquí, la pila está constituida por un electrodo de níquel sólido y un electrodo gaseoso, que consta de un tubo de vidrio con un soporte sólido, generalmente de platino, donde tiene lugar la transferencia de electrones.

Obsérvese que el ánodo, es decir, el lugar donde se produce la oxidación, en las cubas, es el electrodo positivo, mientras que, en las pilas, es el electrodo negativo. Lo que nunca cambia es que el ánodo es el electrodo donde tiene lugar la oxidación.

Electrodo	Proceso	Pila	Cuba
Ánodo	Oxidación	-	+
Cátodo	Reducción	+	-

8. POTENCIALES DE ELECTRODO

La diferencia de potencial entre los electrodos de una pila, E_{pila} , en circuito abierto se denomina potencial de celda o fuerza electromotriz y se mide en voltios en el SI.

El potencial de celda, o fuerza electromotriz de una pila, depende de las sustancias que intervienen en las reacciones de los electrodos y de las concentraciones de las mismas. Si la concentración de las disoluciones es 1 M y la temperatura 25°C, el potencial de celda medida se denomina potencial normal o estándar de celda y se designa por E_{pila}^0 .

A efectos prácticos, potencial de celda de una pila puede considerarse como la suma de dos potenciales denominados potenciales de electrodo. Los potenciales de electrodo no se pueden medir de forma absoluta, se miden en relación a otro que se toma como referencia y, por tanto, son potenciales relativos.

9. ELECTRODO NORMAL DE HIDRÓGENO Y POTENCIALES DE REDUCCIÓN.

Para construir la escala de potenciales relativos es necesario tomar una referencia. Se decidió tomar como electrodo de referencia el electrodo normal de hidrógeno. A este electrodo se le asignó un potencial de cero voltios.

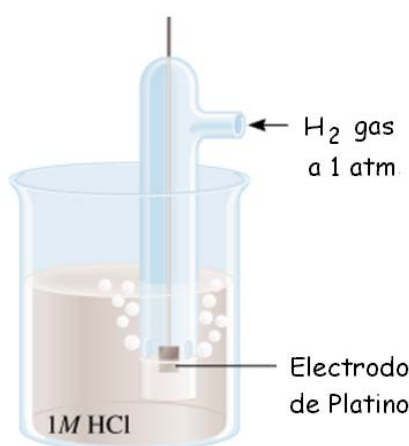
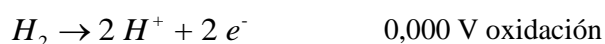


Figura 4. El electrodo normal de hidrógeno.

El electrodo normal de hidrógeno es un electrodo de gas que tiene como soporte una lámina de platino en contacto con hidrógeno gaseoso a la presión de una atmósfera y sumergido en una disolución 1 M de iones H^+ .

Según actúe como ánodo o como cátodo, las reacciones que se producen son:



Tanto el ánodo, como el cátodo, será el platino ya que como ya sabemos es el lugar dónde se produce la oxidación, o la reducción respectivamente

Para determinar el potencial relativo de un determinado electrodo se debe conocer el potencial de celda de la pila formada por dicho electrodo y el electrodo normal de hidrógeno, de donde se deduce el valor numérico; además, hay que saber si el electrodo actúa como ánodo o cátodo de la pila, de donde se deduce el signo del potencial del electrodo.

Un electrodo sumergido en una disolución 1 M de sus iones se denomina electrodo normal, y su potencial respecto al potencial normal del electrodo de hidrógeno, potencial normal o estándar.

Ejemplo 6. Para determinar el potencial normal del electrodo normal del cinc se construye la pila de la siguiente figura

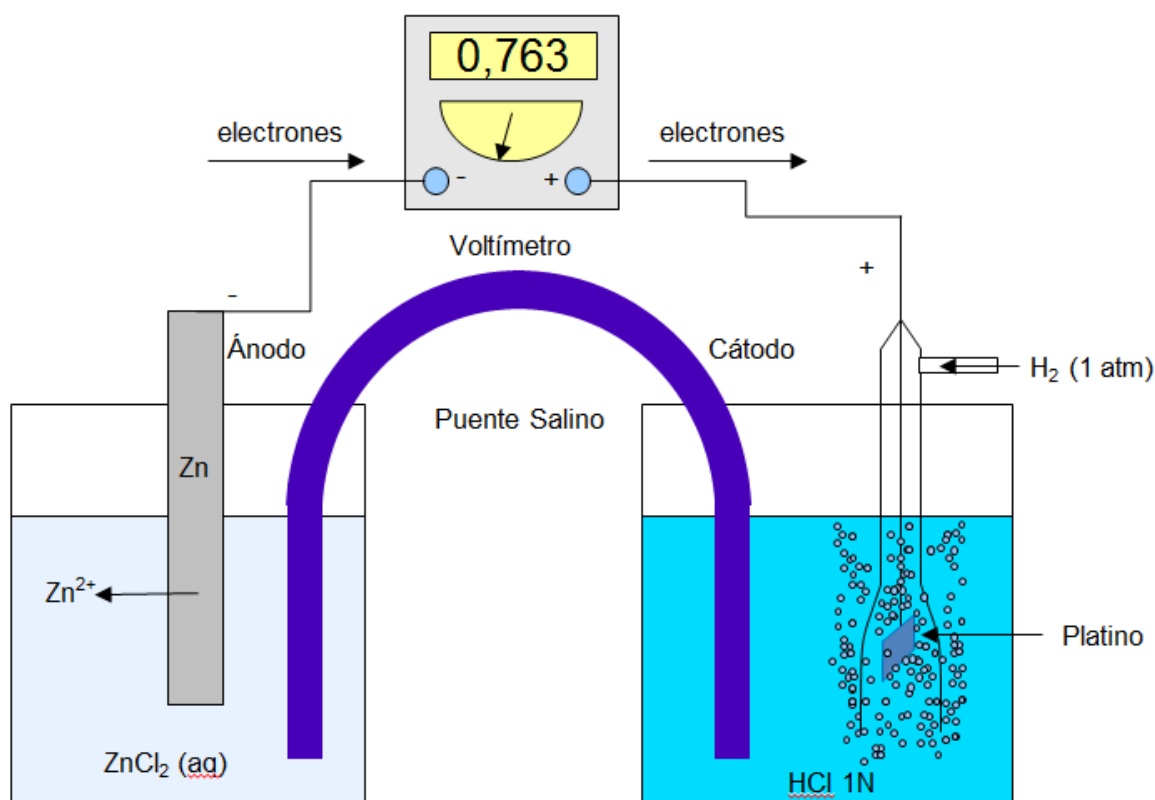
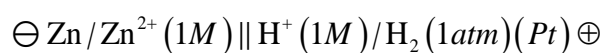
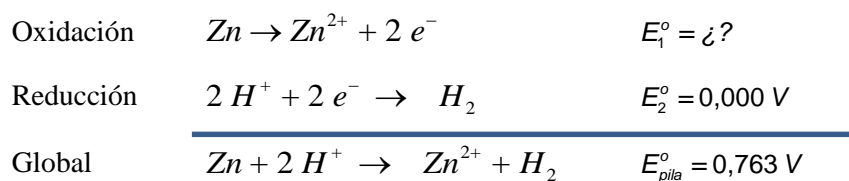


Figura 5. Pila de electrodos de Zn y H₂.

De forma abreviada se representa por



El potencial de celda de esta pila es $E_{\text{pila}} = 0,763 \text{ V}$. Las semirreacciones de la pila son

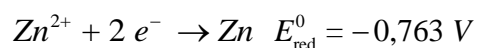


por tanto:

$$E_{\text{pila}} = 0,763 \text{ V} = E_1^0 + E_2^0 \text{ de donde } E_1^0 = 0,763 \text{ V} - 0,000$$

Con lo cual E_1^0 es el potencial normal de oxidación del electrodo de cinc.

El **potencial normal de reducción** del electrodo de cinc será el de la reacción inversa y, por tanto, cambia el signo:



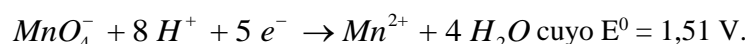
Para expresar el *potencial de reducción* de un electrodo se escribe como subíndice de E^0 las especies oxidada y reducida del proceso:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$$

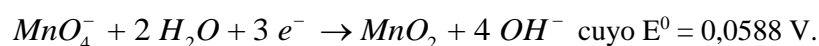
Se han realizado este tipo de medidas con gran cantidad de electrodos y los datos quedan recogidos en tablas donde figuran como potenciales de reducción normales (o estándar) en disolución acuosa a temperatura de 25 °C.

Reacción de electrodo	Potencial estándar, E^0 (V)
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Au}$	+ 1,52
$\text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+ 1,2
$\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ OH}^-$	+ 0,40
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,34
$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Co}$	- 0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Al}$	- 1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mg}$	- 2,36
$\text{Na}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Na}$	- 2,71
$\text{K}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{K}$	- 2,29
$\text{Li}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Li}$	- 3,05

Estas tablas de potenciales, también llamadas series electromotrices, nos indican el valor del potencial de una reducción, así como las formas oxidada y reducida de una especie. En dichas tablas se puede observar que una misma especie puede reducirse a formas distintas y con potenciales diferentes que dependen de que el medio sea ácido o básico. Aunque no esté en la tabla anterior, podemos poner el ejemplo del ion permanganato, MnO_4^- , en medio ácido se reduce a Mn^{2+} , según el proceso



Y en medio básico se reduce a MnO_2 :



Veamos a continuación la utilización de la tabla de potenciales normales de reducción para el cálculo del potencial de celda de una pila. En la tabla anterior de potenciales de reducción se observa que al par Li^+/Li le corresponde $E^0 = -3,05 \text{ V}$. Este es el valor más negativo de los observados.

A medida que se desciende en la tabla se observa que disminuyen en valor hasta llegar a $0,000 \text{ V}$, potencial del electrodo normal de hidrógeno.

Todos los pares situados por debajo del hidrógeno son negativos, reducen el hidrógeno y al formar una pila con el par $2\text{H}^+/\text{H}_2$ actuarán como ánodo oxidándose en el proceso. Los pares con valores del potencial de reducción positivo están situados por encima del hidrógeno y, por tanto, se reducen frente al hidrógeno.

Estos hechos son de aplicación directa para calcular el potencial de cada celda, para lo cual hay que determinar:

- Los potenciales de los electrodos que van a constituir la pila (utilizando las tablas).
- Qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo. Como ánodo actúa el de menor potencial de reducción, y el de mayor, es el cátodo. Hay que comprobar que existen reactivos de cada una de las reacciones propuestas.
- El valor del potencial de celda de la pila.

Ejemplo 7: Cálculo del potencial de celda de la pila de Daniell:

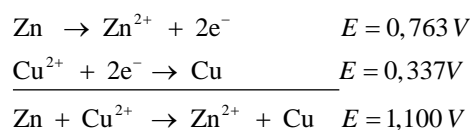
De la serie electromotriz se obtiene $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ y $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V}$.

El Zn^{2+} tiene menor tendencia a reducirse que el Cu^{2+} , ya que tiene un valor de E^0 inferior.

Por tanto, el electrodo de cinc se oxida y es el ánodo,

y el Cu^{2+} se reduce en el otro electrodo que es de cobre y actúa de cátodo.

El valor de la fuerza electromotriz de la pila lo podemos calcular poniendo las reacciones



Hemos cambiado el valor de potencial de reducción del Zn al poner la reacción en el sentido de la oxidación. También lo podemos hacer como

$$E_{\text{pila}} = (0,337) - (-0,763) = 1,100 \text{ V}$$

El signo menos del exterior del paréntesis es debido a que se produce el proceso contrario a la reducción del cinc, es decir, la oxidación.

Es preferible hacerlo con las reacciones para evitar errores, aunque podemos usar la expresión general para el cálculo del potencial de celda de cualquier pila, que será

$$E_{\text{pila}}^0 = (E_{\text{Reducción}}^0)_{\text{cátodo}} - (E_{\text{Reducción}}^0)_{\text{ánodo}} = (0,337) - (-0,763) = 1,100 \text{ V}$$

10. EFECTO DE LAS CONCENTRACIONES EN LOS POTENCIALES DE ELECTRODO. ECUACIÓN DE NERNST

Hasta ahora se ha considerado siempre el potencial normal de celda y el potencial normal de electrodo siendo las concentraciones de los iones en las disoluciones 1 M, las presiones parciales de 1 atm y la temperatura de 25°C.

La ecuación de Nernst se utiliza para calcular potenciales de electrodo o fuerzas electromotrices de pilas en condiciones distintas de las normales. Esta ecuación es

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{o} \quad E = E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

dónde:

E = Valor del potencial en las condiciones dadas.

E⁰ = Valor del potencial normal.

R = 8,314 J / (mol·K) es la constante de los gases ideales en unidades del sistema internacional.

T = Temperatura expresada en grados Kelvin.

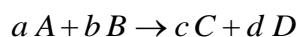
n = Número de moles de electrones transferidos.

F = Constante de Faraday ≈ 96500 C.

Q = constante de concentraciones.

Cambiamos de base, de logaritmo neperiano a decimal, multiplicando por

Q es similar a la expresión de la constante de equilibrio, pero con las concentraciones que tenga la pila que, generalmente, son distintas de las de equilibrio. Si la reacción de la pila viene dada por



La constante será la relación entre la concentración de los **productos y los reactivos**, elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos. Debemos recordar siempre que la constante es productos partido por reactivos.

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Para quitar los valores que son constantes para temperatura de 25°C, se sustituyen estos valores y se obtiene que

$$\frac{2,303 RT}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,31744 \frac{J}{K \cdot mol} 298 K}{96500 \frac{C}{mol}} = 0,0592 V$$

Y ahora sustituimos en la ecuación inicial, nos quedará

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La ecuación de Nernst se puede aplicar a una reacción redox completa, siendo E^0 el potencial normal de la pila, o bien a un electrodo aislado, siendo entonces E^0 su potencial normal de reducción.

11. RELACIÓN ENTRE E^0 , ΔG^0 Y K

Cuando la reacción de la pila alcanza el **estado de equilibrio**, ésta deja de funcionar¹ y no puede proporcionar energía eléctrica al no haber transferencia de electrones. En este caso, el potencial de pila es cero y el coeficiente Q es igual a la constante de equilibrio, K . Por tanto, la ecuación de Nernst se expresa como

$$0 = E^0 - \frac{2,303 RT}{n \cdot F} \log K$$

de donde

$$\log K = \frac{n F E^0}{2,303 RT}$$

y que sustituyendo los valores de las constantes y a 25°C queda

$$\log K = \frac{n E^0}{0,059}$$

Esta expresión se puede aplicar para calcular constantes de equilibrio a partir de potenciales normales. Si se trata de gases, K representa la constante K_p , y, si se trata de sustancias en disolución, K representa K_c ; si hay mezcla de gases y sustancias disueltas es la constante termodinámica.

En el Tema 5 se vio la relación que existe entre la variación de la energía libre de Gibbs ΔG y la constante de equilibrio K para un proceso químico.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

También existe una relación entre ΔG^0 y el potencial normal de la pila

$$\Delta G^0 = -n F E_{pila}^0$$

¹ Una pila realmente deja de funcionar cuando no es capaz de aportar suficiente número de electrones como para alimentar los aparatos eléctricos. Esto ocurre bastante antes de alcanzar el equilibrio.

De las dos expresiones anteriores se obtiene, igualando entre sí los segundos miembros

$$RT \ln K = nFE_{pila}^0$$

expresión que relaciona E_{pila} y K .

En condiciones no estándar:

$$\Delta G = -nFE_{pila}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

12. PREDICCIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE UN SISTEMA REDOX

Las dos cuestiones que hay que considerar para determinar la evolución de un proceso redox son las siguientes:

En condiciones normales se puede establecer que, al desglosar la reacción total en dos semirreacciones, la que tenga un mayor potencial de reducción transcurrirá en ese sentido, es decir, se producirá la reducción, mientras que la otra se producirá en el sentido inverso, es decir, la oxidación.

Por otra parte, mediante las relaciones que se establecen entre E_{pila}^0 , ΔG^0 y K , se pueden establecer los criterios que quedan resumidos en el siguiente esquema:

ΔG^0	K	E^0	Espontaneidad
<0	>1	>0	Proceso espontáneo en el sentido dado
0	1	0	Estado de equilibrio
>0	<1	<0	Proceso no espontáneo, espontáneo el proceso inverso



CONCEPTOS BÁSICOS A RETENER

De esta Unidad didáctica es imprescindible conocer los siguientes conceptos clave:

ánodo

cátodo

oxidación

reducción

Ajuste de reacciones redox

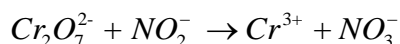
Calculo de potenciales

Ecuación de Nernst



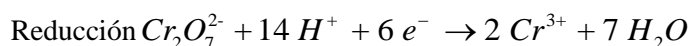
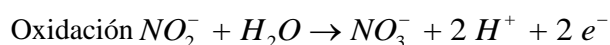
PROBLEMAS RESUELTOS

Problema 1. La ecuación iónica siguiente representa una reacción redox que tienen lugar en medio ácido. Ajustarla utilizando si es necesario H^+ y H_2O .

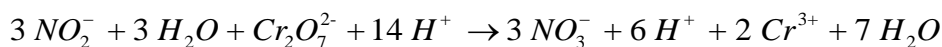
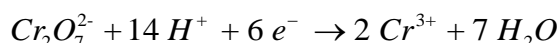
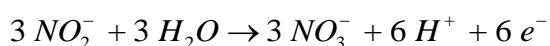


Solución

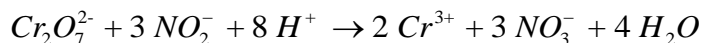
Primeramente, se identifican y se escriben por separado las semirreacciones redox del proceso dado



Para equilibrar las cargas antes de sumar es necesario multiplicar la primera semirreacción por tres:



Reagrupando términos resulta



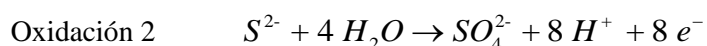
Finalmente se ve que quedan igualados tanto los átomos como las cargas.

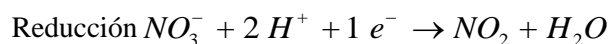
Problema 2. La ecuación iónica siguiente representa una reacción redox que tienen lugar en medio ácido. Ajustarla utilizando si es necesario H^+ y H_2O .



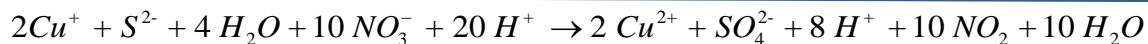
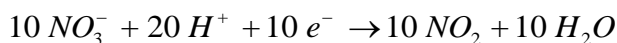
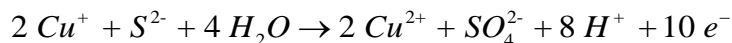
Solución

Escribiendo por separado los procesos de oxidación y reducción se obtiene:

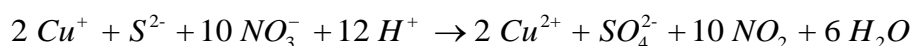




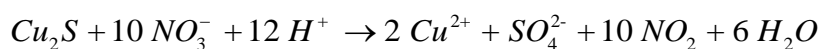
Multiplicando la segunda por diez y sumando:



Reagrupando términos y trasladando los resultados a la ecuación iónica inicial



Y, por tanto, resulta:

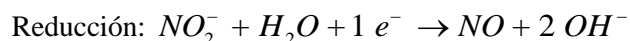
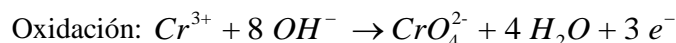


Con lo que quedan ajustados tanto los átomos como las cargas.

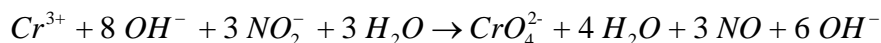
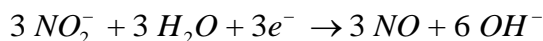
Problema 3. La ecuación iónica siguiente representa una reacción redox en medio básico: $\text{Cr}^{3+} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{NO}$. Ajustarla utilizando si es necesario OH^- y H_2O .

Solución

Escribimos por separado las dos semirreacciones correspondientes a los procesos de oxidación y de reducción. Por ser el más común, vamos a utilizar el método del ion-electrón:

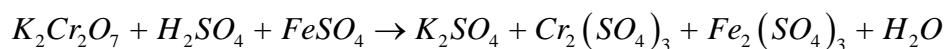


Para equilibrar las cargas eléctricas multiplicamos la segunda semirreacción por tres y sumamos



con lo que quedan ajustados tanto los átomos como las cargas.

Problema 4. Dada la siguiente la reacción



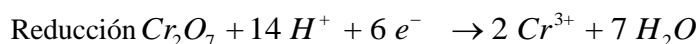
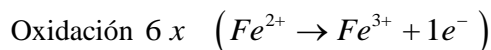
a) Ajustela

b) ¿Qué especies se oxidan y cuáles se reducen?

c) ¿Cuántos gramos de sulfato férrico se obtienen a partir de 20 g de sulfato ferroso si el rendimiento de la reacción es del 70%.

Solución

Utilizando el método del ion-electrón y teniendo en cuenta que el medio es ácido se tiene:



Trasladando los datos a la ecuación molecular y ajustando las especies que no sufren transformaciones redox se obtiene:



b) Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .

$Cr_2O_7^{2-}$ se reduce a Cr^{3+} .

c) Según la estequiometría del proceso, por cada 6 moles de $FeSO_4$ se obtiene 3 de $Fe_2(SO_4)_3$, es decir, la mitad, por tanto:

$$n^\circ \text{ moles en 20 g de } FeSO_4 = \frac{20}{M(FeSO_4)} = 20 \frac{g}{152} g/mol = 0,131 mol$$

Por tanto, los gramos de $Fe_2(SO_4)_3$ que se obtienen, teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso es del 70%, son

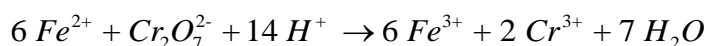
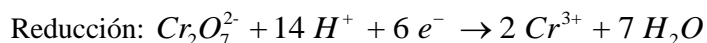
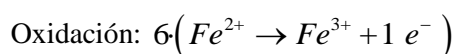
$$g \text{ de } Fe_2(SO_4)_3 = n.M(Fe_2(SO_4)_3) \frac{70}{100} = \frac{0,131}{2} 400 \frac{70}{100} = 18,421 g$$

Problema 5. Una muestra de 5 g de un mineral de hierro se valora con una disolución de dicromato potásico, con lo cual se consigue oxidar todo el Fe^{2+} del mineral a Fe^{3+} . Si para la valoración se utilizan 132 mL de disolución 0,35 N de dicromato potásico en medio ácido:

- Escribir y ajustar la ecuación iónica de la reacción que se produce.
- Determinar el porcentaje de hierro que hay en la muestra original.

Solución

Escribimos los semiprosesos de oxidación y reducción de la reacción global



b) Al llevar a cabo una valoración en el punto final se cumple

número equivalentes reductor = número equivalentes oxidante

$$\text{número equivalentes} = V_{ox} N_{ox}$$

Sustituyendo:

$$n^{\circ} \text{ equivalentes reductor} = 0,132 L \cdot 0,35 \frac{Eq - g}{L} = 0,0462 Eq - g \text{ del reductor}$$

En este caso el reductor es el Fe^{2+} y un

$$Eq - g (Fe^{2+}) = \frac{PM (Fe^{2+})}{n_e} = \frac{56}{1} = 56 g$$

Los gramos de hierro que hay en la muestra son

$$g \text{ de hierro} = n^{\circ} Eq - g \cdot 56 \frac{g}{Eq - g} = 0,0462 \cdot 56 = 2,587 g$$

y el porcentaje de hierro en la muestra es

$$\% \text{ de hierro} = \frac{2,587 g}{5 g} 100 = 51,74\%$$

Problema 6. Una muestra de 10 cm^3 de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , se diluyó con agua hasta completar un volumen de 1 litro. Se valoran 100 cm^3 de esta disolución con permanganato potásico, $KMnO_4$ 0,01 N, en presencia de H_2SO_4 diluido utilizando 43 cm^3 de permanganato. Calcular la concentración de la disolución original de peróxido expresada en gramos de H_2O_2 por litro.

Solución

Igualando el número de equivalentes gramo de oxidante a los de reductor utilizados se tiene

$$V_{red} \cdot N_{red} = V_{ox} \cdot N_{ox}$$

Sustituyendo los datos:

$$100 \cdot 10^{-3} \cdot N_{red} = 43 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01$$

$$N_{red} = 43 \cdot 10^{-4} N$$

La disolución original se diluyó, pero los equivalentes de las disoluciones concentrada y diluida deben ser los mismos, entonces:

$$V_{con} \cdot N_{con} = V_{dil} \cdot N_{dil}$$

$$(10 \cdot 10^{-3}) L \cdot N_{con} = (1000 \cdot 10^{-3}) L \cdot (43 \cdot 10^{-4}) N$$

$$N_c = 0,43 N$$

Ahora calculamos los gramos de H_2O_2 que hay en 1 litro de la disolución original

$$\begin{aligned} g \text{ de } H_2O_2 &= N \cdot Eq - g(H_2O_2) = 0,43 \frac{Eq - g}{L} \cdot \frac{PM(H_2O_2)}{2} \frac{g}{Eq - g} = \\ &= 0,43 \frac{Eq - g}{L} \cdot \frac{34}{2} \frac{g}{Eq - g} = 7,31 \frac{g}{L} \text{ de } H_2O_2 \end{aligned}$$

Problema 7. Calcular la masa de oro depositado por electrólisis del sulfato de oro (III) si se aplica una corriente de 0,3 amperios durante 20 horas.

Solución

Aplicando directamente la expresión que nos da la masa de un metal que se deposita en un electrodo:

$$\text{masa en g} = \frac{(Eq - g) I t}{96500}$$

Sustituyendo los valores correspondientes y teniendo en cuenta que

$$1Eq - g(Au) = \frac{M(Au)}{n_e} = \frac{197}{3} = 65,66 \text{ g}$$

Se obtiene

$$\text{masa en g de Au} = \frac{(65,66) \cdot (0,3) \cdot (20 \cdot 60 \cdot 60)}{96500} = 14,70 \text{ g}$$

Problema 8. Una disolución acuosa de una sal de paladio se electroliza durante dos horas con una corriente de 1,5 A. Calcular la carga del ion paladio en la disolución, sabiendo que en el cátodo se han depositado 2,977 g de paladio metálico durante el proceso.

Solución

El número de culombios que pasan por la disolución es

$$Q(C) = I \cdot t = (1,5 C/s) \cdot \left(2h \cdot 60 \frac{\text{min}}{h} \cdot 60 \frac{s}{\text{min}} \right) = 1,08 \cdot 10^4 C$$

El número de moles de e^- que representa esa carga es

$$n^\circ \text{ moles de } e^- = \frac{Q}{96500} = \frac{1,08 \cdot 10^4}{96500} = 0,112 \text{ mol de } e^-$$

Para calcular los moles de paladio reducidos

$$n^\circ e^- = \frac{\text{masa en g}}{M(Pd)} = \frac{2,977 g}{106,4 \frac{g}{\text{mol}}} = 0,028 \text{ mol de Pd}$$

Ahora ya se puede calcular la carga de los iones de paladio en la disolución

$$\text{Carga de los iones} = \frac{n^\circ \text{ de moles de } e^-}{n^\circ \text{ de moles de paladio reducidos}} = \frac{0,112}{0,028} = 4 \frac{\text{mol de } e^-}{\text{mol de paladio}}$$

Como se necesitan 4 moles de electrones para reducir 1 mol de iones a Pd metálico, la carga de los iones es 4, por tanto, se trata de iones Pd^{4+} .

Problema 9. Se desea recubrir un anillo con platino, para ello se introduce en la cuba con una disolución de una sal de platino (II) y se pasa una corriente de 0,8 A durante un minuto y medio. Calcular la cantidad de platino que recubrirá el anillo.

Solución.

Aplicando directamente la fórmula que nos permite hallar la masa de un metal depositado

$$\text{masa en g} = \frac{(Eq - g) I t}{96.500}$$

Teniendo en cuenta que

$$1Eq - g(Pt) = \frac{M(Pt)}{n_e} = \frac{195}{2} = 97,5 \text{ g}$$

sustituyendo los valores dados en la ecuación se obtiene

$$\text{masa en g de Pt} = \frac{(97,5)(0,80)(1,5 \cdot 60)}{96500} = 7,27 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Problema 10. Determinar si en condiciones estándar los iones Cr^{3+} oxidan al cobre metálico a iones Cu^{2+} o, por el contrario, los iones Cu^{2+} oxidan el cromo metálico a iones Cr^{3+} .

Solución

Utilizando la tabla de potenciales estándar de reducción, seleccionamos las dos semirreacciones que afectan al proceso, cuyos potenciales son



Se observa que los iones Cu^{2+} tienen un potencial de reducción mayor, es decir, más tendencia a reducirse, que los iones Cr^{3+} . (Cuanto más negativo mayor tendencia a la oxidación). Por tanto, las semirreacciones que tienen lugar y el proceso global son, multiplicando por dos la primera y por tres la segunda,

Oxidación	$2 \text{Cr} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 e^{-}$	$E^{\circ} = 0,74 \text{ V}$
Reducción	$3 \text{Cu}^{2+} + 6 e^{-} \rightarrow 3 \text{Cu}$	$E^{\circ} = 0,337 \text{ V}$
Reacción global	$2 \text{Cr} + 3 \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Cu}$	$E_{\text{pila}}^{\circ} = 1,077 \text{ V}$

Como vemos el E_{pila} es positivo y, por tanto, el proceso es espontáneo en el sentido indicado

Problema 11. Utilizando la tabla de series electromotrices razonar si las siguientes afirmaciones.

- El cloro, Cl_2 , puede oxidar al manganeso, Mn.
- El ion permanganato, MnO_4^{-} , puede oxidar al ácido clórico, HClO_3 .
- El manganeso puede reducir al ácido clórico.

En todos los casos se consideran condiciones normales o estándar.

Solución

Mediante la tabla de potenciales normales de reducción, extraemos los valores de los pares que nos interesan

$$E_{Cl_2/Cl^-}^0 = 1,360 V$$

$$E_{ClO_3^-/1/2Cl^-}^0 = 1,47 V$$

$$E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1,18 V$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51 V$$

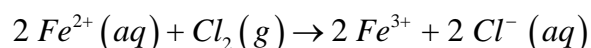
$$E_{ClO_4^-/ClO_3^-}^0 = 1,19 V$$

a) Como $E_{Cl_2/Cl^-}^0 > E_{Mn^{2+}/Mn}^0$ ya que $1,360 V > -1,18 V$, el cloro, Cl_2 , sí se reduce oxidando al manganeso, Mn.

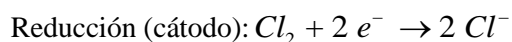
b) Como $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 > E_{ClO_4^-/ClO_3^-}^0$ ya que $1,51 V > 1,19 V$, el ion permanganato, MnO_4^- , sí se reduce oxidando al $HClO_3$.

c) Como $E_{ClO_3^-/1/2Cl^-}^0 > E_{Mn^{2+}/Mn}^0$ ya que $1,47 V > -1,18 V$ el manganeso si reduce al ácido clórico.

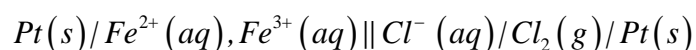
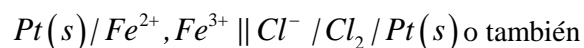
Problema 12. Representar las pilas cuyas reacciones de pila son las siguientes



Solución

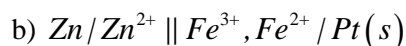
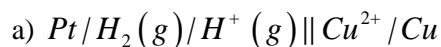


Por tanto, la representación de la pila es:

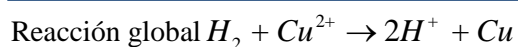
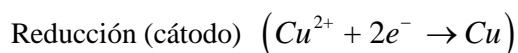
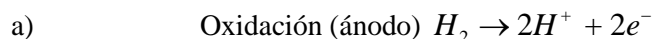


En esta pila, para ambas semirreacciones se necesita un soporte material que actúe de electrodo (Pt (s)) para que se pueda llevar a cabo el intercambio electrónico entre las especies.

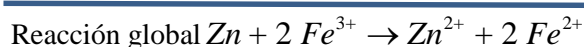
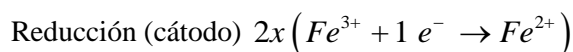
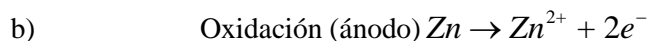
Problema 13. Escribir las semirreacciones del ánodo y del cátodo, así como la reacción global de pila para las siguientes pilas:



Solución

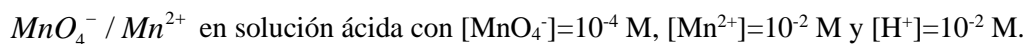
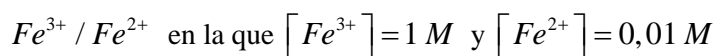


Como hay dos electrones en cada lado de las semirreacciones no hay que multiplicar ninguna de ellas.



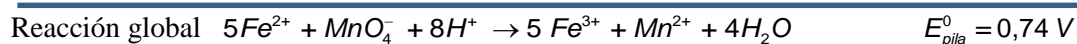
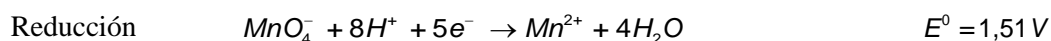
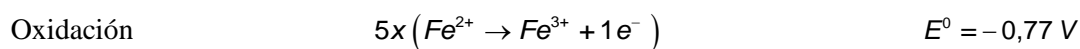
Como hay dos electrones en la primera semirreacción y en la segunda solo uno, hemos multiplicado por dos la segunda, para que haya el mismo de electrones y queden ajustadas. Recordemos que en la reacción global no pueden aparecer electrones.

Problema 14. Calcular el potencial de una pila formada por dos semipilas



Solución

Primeramente, se determina la reacción global de la pila y el potencial normal de la misma, buscando en la tabla los potenciales correspondientes a cada semirreacción, cambiando el signo a la semirreacción de oxidación.



A continuación, se aplica la ecuación de Nernst al proceso global de la pila

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][H^+]^8[Fe^{2+}]^5}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{5} \log \frac{10^{-2} 1^5}{10^{-4} (10^{-2})^8 (10^{-2})^5} = 0,74 - 0,33 = 0,41 V$$

Problema 15. Hallar la constante de equilibrio para la reacción $Sn(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + Pb(s)$ a partir de los correspondientes potenciales de electrodo.

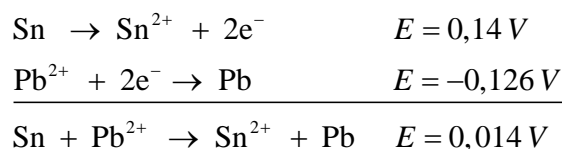
Solución

A partir de la tabla de potenciales estándar de reducción obtenemos:

Ánodo: $E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14 V$

Cátodo: $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126 V$

Cambiamos de signo a la oxidación ya que en las tablas siempre está tabulados los potenciales de reducción, y sumamos los potenciales, entonces



Teniendo en cuenta que

$$\log K = \frac{nE^0}{0,059}$$

sustituyendo los correspondientes valores se tiene que

$$\log K = \frac{2 \cdot 0,014}{0,059} = 0,473$$

y despejando obtenemos que $K = 10^{0,473} = 2,97$

Problema 16. El valor de ΔG^0 para la reacción $Hg_2Br_2(s) + Ni(s) \rightarrow 2Hg(l) + 2Br^- + Ni^{2+}$ es de $-72300 J$. ¿Cuál será el voltaje de una pila que utilice esta reacción si la concentración de Ni^{2+} es $0,30 M$ y de Br^- es $0,60 M$?

Solución

A partir de la ecuación que relaciona ΔG° con E_{pila} se puede obtener este último valor:

$$\Delta G = -nFE_{\text{pila}} \text{ y sustituyendo donde } \Delta E_{\text{pila}} = \frac{\Delta G}{-nF} = \frac{-72300}{-2 \cdot 96500} = 0,374 \text{ V}$$

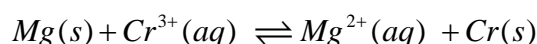
Utilizando la ecuación de Nernst se obtiene E_{pila}° en condiciones no estándar,

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{Br}^-]^2}{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s})][\text{Ni}(\text{s})]}$$

donde $n = 2$, y sustituyendo los valores de las concentraciones. Recordemos que las concentraciones de las especies sólidas se consideran concentración unitaria.

$$E_{\text{pila}} = 0,374 - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{0,3 \cdot 0,6^2}{1 \cdot 1} \right) = 0,374 + 2,8510^{-2} = 0,402 \text{ V}$$

Problema 17. Para la siguiente reacción



- Ajústela y obtenga el potencial estándar de reacción
- obtenga la constante de equilibrio
- obtenga el potencial de la reacción en el caso de que la concentración de Mg^{2+} fuese 0,0001 M y la de Cr^{3+} fuese 0,1 M

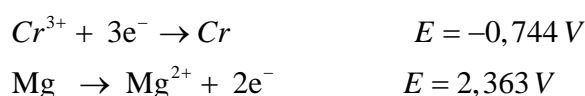
Solución

a) A partir de la tabla de potenciales estándar de reducción obtenemos:

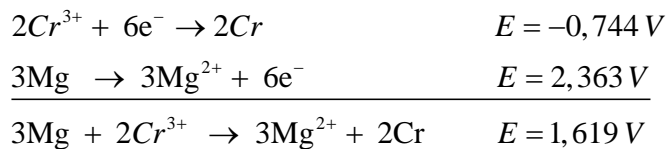
$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ = -2,363 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^\circ = -0,744 \text{ V}$$

El que tenga un valor menor, que es el actuará como ánodo. En este caso el que tienen un valor inferior es el del Mg^{2+}/Mg , por lo tanto daremos a la reacción y cambiamos de signo el valor



Para ajustar el número de electrones que se intercambian tenemos que multiplicar la primera reacción por dos y la segunda por tres. Recordad que el valor de los potenciales se mantiene. También obtenemos la reacción global y sumamos los potenciales, entonces



b) Teniendo en cuenta que

$$\log K = \frac{nE^0}{0,059}$$

sustituyendo los correspondientes valores se tiene que

$$\log K = \frac{6 \cdot 1,619}{0,059} = 164,644$$

y despejando obtenemos que $K = 10^{164,644} = 4,4 \cdot 10^{164}$

c) Para obtener el potencial de la pila en condiciones no estándar, utilizamos la ecuación de Nernst, y obtenemos

$$E_{pila} = E_{pila}^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Mg^{2+}]^3 [Cr]^2}{[Cr^{3+}]^2 [Mg]^3}$$

Donde el número de electrones intercambiados en la reacción, n es 6, y podemos sustituir los valores de las concentraciones que nos indican el enunciado del problema, recordando que las concentraciones de las especies sólidas se consideran que tienen valor 1.

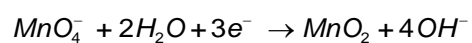
$$E_{pila} = 1,619 - \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{(0,0001)^3 \cdot 1}{(0,1)^2 \cdot 1} \right) = 0,374 + 0,0983 = 1,717 \text{ V}$$



PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 1. Ajuste la reacción siguiente $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$ (debe usarse agua para el ajuste)

Solución





REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Básica

- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. (2005) *Química, un proyecto de la A.C.S.* Barcelona, Reverte,
- PETRUCCI, R. H. (2013) *Química General*. México, Pearson Education,