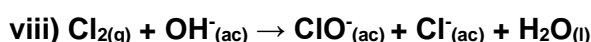
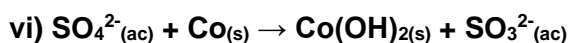
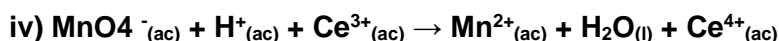
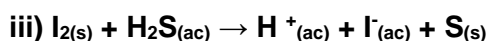
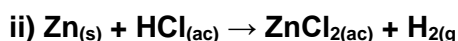
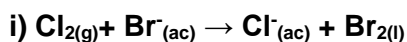


Unidad 10: Reacciones Redox y Celdas Electroquímicas

10.2.1 Balanceo de ecuaciones redox. Repaso.

Problema 1

Dadas las siguientes reacciones redox:



- a) Balancee las mismas empleando el método del ion-electrón.
- b) Indique cuáles son el agente reductor y el oxidante en cada una de ellas.
- c) A partir de los potenciales estándar correspondientes a cada hemirreacción. Calcule ΔE° .
- d) En base a los resultados obtenidos en el ítem c) indique si las reacciones serán espontáneas en condiciones estándar.

Notar que en las reacciones vii) y viii) el reactivo se oxida y se reduce. A estas reacciones se las llama “de dismutación”.

Resolución:

a) En este punto se nos pide balancear las reacciones de óxido-reducción mediante el método del ion-electrón. Para eso, vamos a pensar a cada reacción redox como el resultado de dos hemi-reacciones que ocurren en simultáneo, siendo una de reducción y la otra de oxidación. La suma de ambas hemi-reacciones es la reacción neta. Algo que puede ayudar a identificar cuál es la especie dadora y cuál la aceptora de electrones, es anotar sobre cada elemento sus estados de oxidación.

NOTA: Al momento de balancear la reacción redox, es importante tener en claro qué especies NO se disocian en medio acuoso, ya que éstas se deberán escribir como tal en las hemirreacciones.: Todos los compuestos que aparezcan como sólidos, líquidos

o gases mantienen su identidad como tal por tratarse de un componente puro insoluble presentes en una fase diferente a la acuosa. Ej: Ag(s) , $\text{MnO}_2\text{(s)}$, $\text{I}_2\text{(s)}$, $\text{Br}_2\text{(l)}$, $\text{K}_2\text{O(s)}$, $\text{H}_2\text{(g)}$

A la hora de balancear cada hemi-reacción, es necesario seguir los siguientes pasos (vale aclarar que este orden de pasos no es el único posible):

- 1) **Igualación de la masa de cada hemirreacción:** Igualar el N° de átomos entre reactivos y productos de cada hemirreacción. Para ello, vamos a balancear siguiendo este orden:
 - a) Especies que se oxidan y reducen.
 - b) Oxígenos
 - c) Hidrógenos

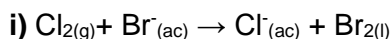
¿Cómo ajustamos el N° de oxígenos e hidrógenos? Esto va a depender del medio:

Medio ácido: Localizamos de qué lado de cada hemi-reacción (reactivos o productos) faltan átomos de oxígeno y agregamos 1 molécula de H_2O por cada átomo de oxígeno que falte. Al agregar moléculas de agua, estamos introduciendo átomos de hidrógeno que serán balanceados, agregando del lado opuesto tantos H^+ como sean necesarios.

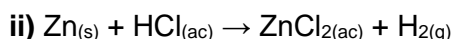
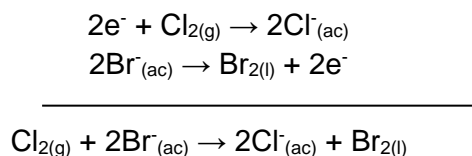
Medio básico: En medio básico, NO se usan protones para igualar. Se comienza buscando de qué lado de la hemirreacción (reactivos o productos) hay exceso de átomos de oxígeno y agregamos tantas moléculas de H_2O como oxígenos haya de más. Luego, del lado contrario, se agregan tantos iones OH^- como sean necesarios para balancear la hemi-reacción.

- 2) **Igualación de las cargas de cada hemirreacción:** La igualación de cargas se realiza utilizando los electrones, cada electrón aporta una carga negativa. Se agregará el número de electrones que sean necesarios para que la carga total de los reactivos sea la misma que la carga total de los productos de cada hemirreacción. Vale hacer notar que los electrones siempre deberán sumarse a los reactivos de la hemirreacción de reducción, y a los productos de la hemirreacción de oxidación. Chequear que los electrones agregados en las hemirreacciones concuerden con los cambios en los estados de oxidación de las especies involucradas.
- 3) **Reacción global, suma de las hemirreacciones:** Una vez igualadas las dos hemirreacciones en masa y en carga, ambas se deberán sumar para obtener la reacción global. Como es común que el número de electrones sumados a cada hemirreacción de reducción y de oxidación no coincida, se deberá multiplicar la hemirreacción de reducción por el número de electrones de la hemirreacción de oxidación y viceversa. De esta manera, al sumar las dos hemirreacciones nos aseguraremos que no queden electrones libres. Recordar que el número total de electrones asociados a la oxidación debe ser igual a los vinculados a la reducción. Es posible que algunas especies tengan que ser ajustadas por tanteo, cuando no formaron parte del proceso redox.

Nota: A los fines prácticos de este problema en particular, vamos a tomar siempre a la primer hemi-reacción escrita como la de reducción y a la que se encuentra por debajo como la de oxidación. Luego, debajo de ambas y separada por una línea recta se encuentra la ecuación neta resultante de la suma de las dos anteriores.

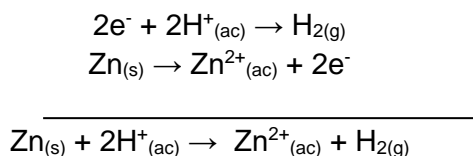


Lo primero que podemos notar es que el Cl_2 se reduce, ganando 1 electrón por cada átomo de cloro, su estado de oxidación disminuye de 0 a -1. Por otro lado el Br^- se oxida, aumentando su estado de oxidación de -1 a 0 y perdiendo 1 electrón por cada ion Br^- . Sabiendo esto, podemos entonces escribir las hemi-reacciones de reducción y oxidación, balanceándolas:

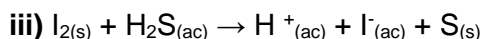
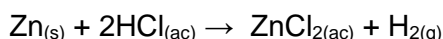


El H^+ se reduce: su estado de oxidación disminuye de +1 a 0.

El Zn se oxida: su estado de oxidación aumenta de 0 a +2.



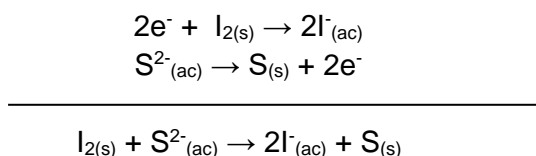
Para que la reacción nos quede igual a como estaba planteada en el problema, debemos notar que el Cl^- es simplemente un contra-ión que no participa de la reacción redox. Por lo tanto, simplemente debemos agregar los cloruros faltantes:



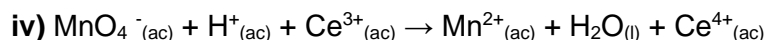
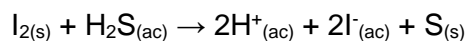
Medio ácido, indicado por la presencia de protones. El yodo es un sólido y se escribe tal cual.

El I_2 se reduce: su estado de oxidación disminuye de 0 a -1.

El H_2S se oxida: su estado de oxidación aumenta de -2 a 0 en el $\text{S}_{(s)}$.



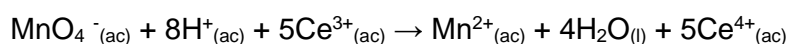
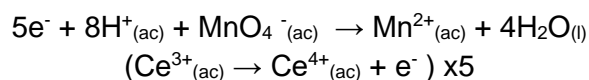
En este caso, los protones deben ser agregados por tanteo para obtener la reacción global igualada:



El MnO_4^- se reduce: su estado de oxidación disminuye de +7 a +2 en el Mn^{2+} .

El Ce^{3+} se oxida: su estado de oxidación aumenta de +3 a +4.

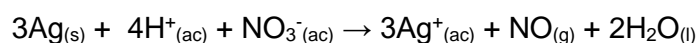
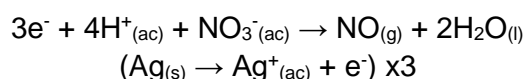
Como hay H^+ en el medio, hacemos el balance en medio ácido.



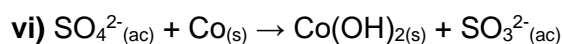
El NO_3^- se reduce: su estado de oxidación disminuye de +5 a +2 en el NO .

La Ag se oxida: su estado de oxidación aumenta de 0 a +1.

La presencia del ácido nítrico disuelto nos indica que el medio es ácido.



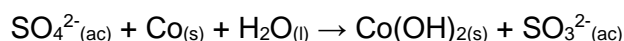
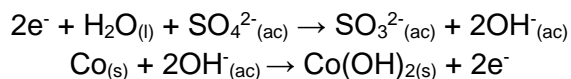
Para que la reacción nos quede balanceada de la forma en que está planteada en el problema, simplemente debemos agregarle nitratos que actúan como contra-iones, básicamente 3 de cada lado de la reacción.



El SO_4^{2-} se reduce: su estado de oxidación disminuye de +6 a +4 en el SO_3^{2-} .

El Co se oxida: su estado de oxidación aumenta de 0 a +2.

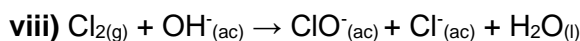
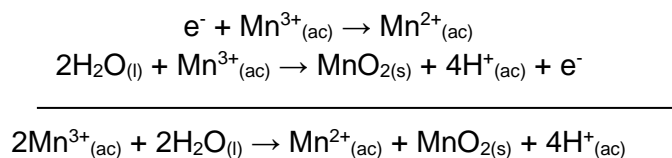
Como aparece un hidróxido en la reacción, vamos a balancear en medio básico.



El Mn^{3+} se reduce: su estado de oxidación disminuye de +3 a +2.

El Mn^{3+} se oxida: su estado de oxidación aumenta de +3 a +4 en el $\text{MnO}_{2(s)}$.

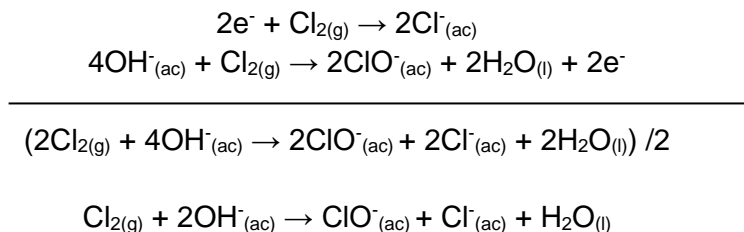
Como aparecen $\text{H}^+_{(ac)}$ en la reacción, voy a balancear en medio ácido.



El Cl_2 se reduce: su estado de oxidación disminuye de 0 a -1 en el $\text{Cl}^-_{(ac)}$.

El Cl_2 se oxida: su estado de oxidación aumenta de 0 a +1 en el $\text{ClO}^-_{(ac)}$.

Como aparecen $\text{OH}^-_{(ac)}$ en la reacción, voy a balancear en medio básico.



Notar que tanto las reacciones vii como la viii son reacciones redox de dismutación donde la misma especie (Mn^{3+} o Cl_2) se oxida y reduce a la vez.

b) El agente oxidante es aquel que recibe electrones del agente reductor, el cual se oxida.

Agente	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii
Oxidante	Cl_2	H^+	I_2	MnO_4^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Mn^{3+}	Cl_2
Reductor	Br^-	Zn	H_2S	Ce^{3+}	Ag	Co	Mn^{3+}	Cl_2

c) Nos piden que calculemos la diferencia de potencial estándar de la reacción, ΔE° , a partir de los potenciales estándar de cada hemi-reacción.

Para eso, vamos a utilizar la siguiente ecuación:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{cat.} - E^\circ_{án.}$$

Donde $E^\circ_{cat.}$ es el potencial de reducción estándar de la especie que se reduce y $E^\circ_{án.}$ es el potencial de reducción estándar de la especie que se oxida.

	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii
$E^{\circ}_{\text{cat.}} \text{ (V)}$	1,36	0	0,536	1,51	0,957	-0,936	1,5	1,36
$E^{\circ}_{\text{án.}} \text{ (V)}$	1,087	-0,7626	0,144	1,70	0,7991	-0,873	0,95	0,421
$\Delta E^{\circ} \text{ (V)}$	0,273	0,7626	0,392	-0,19	0,1579	-0,063	0,55	0,939

d) Sabemos de la unidad de equilibrio químico que el criterio de espontaneidad para una reacción a T y p constantes es $\Delta G < 0$. En una reacción de óxido-reducción, el ΔG puede expresarse en función de su ΔE , según la ecuación: $\Delta G = -z F \Delta E$

donde z es el número de electrones intercambiados en la reacción y F es la constante de Faraday (96484,6 C.mol⁻¹). Se deduce entonces que también puede considerarse como criterio de espontaneidad que $\Delta E > 0$.

El ΔE de una reacción redox puede expresarse según la ecuación de Nernst como:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$$

Siendo ΔE la diferencia de potencial eléctrico de la pila, ΔE° es la diferencia de potencial estándar de la pila (situación en que las concentraciones de las especies en solución es 1M y las presiones parciales de los gases es 1 bar), R es la constante de los gases (8,31441 Joule.K⁻¹.mol⁻¹), T es temperatura (en K), z es el número de electrones intercambiados en la reacción y F es la constante de Faraday (96484,6 C.mol⁻¹).

Ahora bien, nos preguntan sobre la espontaneidad en condiciones estándar, por lo que $Q = 1$ y se anula el segundo término de la ecuación de Nernst, resultando entonces $\Delta E = \Delta E^{\circ}$ lo que nos permite usar, sólo bajo estas condiciones el valor de ΔE° como criterio de espontaneidad. Por lo tanto, si:

$\Delta E^{\circ} > 0 \rightarrow$ reacción espontánea

$\Delta E^{\circ} < 0 \rightarrow$ reacción no espontánea

$\Delta E^{\circ} = 0 \rightarrow$ reacción en equilibrio

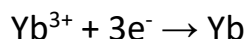
Finalmente llegamos a que las reacciones (iv) y la (vi) son no espontáneas en condiciones estándar, mientras que las demás sí lo son.

Problema 2

Teniendo en cuenta las siguientes hemirreacciones:

	E^0
$\text{Yb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Yb}$	-2,797 V
$\text{Yb}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Yb}^{2+}$	-1,207 V

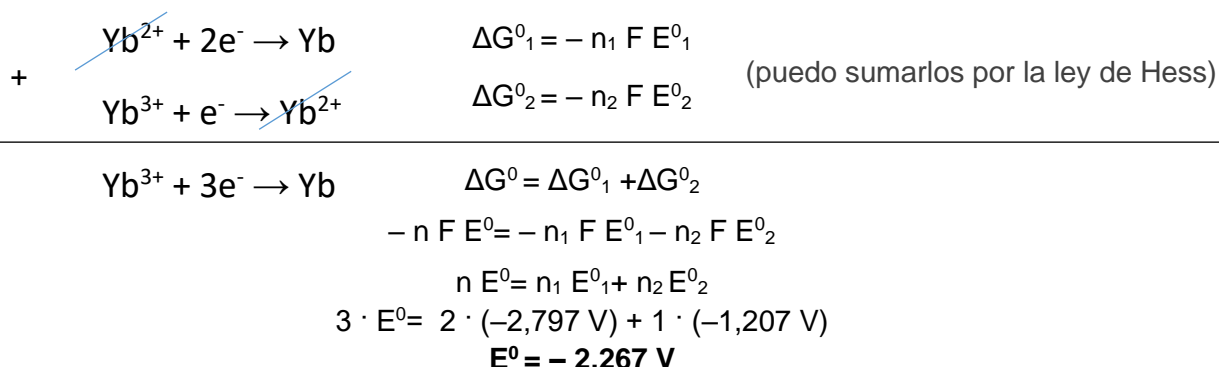
Calcule el potencial de reducción estándar para la siguiente hemirreacción:



Resolución:

Nos están dando dos hemirreacciones con sus potenciales de reducción estándar (E^0), que es de la forma que podemos encontrarlos en tablas. Nos preguntan cuál es el potencial estándar de reducción para reducir el ion iterbio (Yb^{3+}) desde su estado de oxidación +3 a su estado elemental (Yb) (carga nula), y nos dan como dato los potenciales para reducirlo desde su estado de oxidación +3 a +2, y desde su estado de oxidación +2 a cero. Por lo tanto, podemos intuir que hay que sumar las dos hemirreacciones.

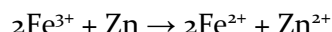
Este cálculo puede realizarse basándonos en la ley de Hess, la cual propone que el cambio de entalpía total de una reacción (ΔH) es la misma independientemente de si la reacción se realiza en un único paso o en varios pasos (llevar el iterbio desde +3 a +2 y luego de +2 a 0 es lo mismo que llevarlo de +3 a 0 directamente). Sumar entalpías no nos sirve en este caso, pero afortunadamente esto vale también para la energía libre de Gibbs (ΔG) dado que G también es una función de estado. La energía libre de Gibbs nos interesa porque sabemos que $\Delta G^0 = -nFE^0$, donde n es el número de electrones involucrados en la reacción y F es la constante de Faraday, entonces de aquí podremos calcular el E^0 que buscamos, sabiendo que a cada hemireacción podemos asociarle un ΔG^0 :



Nota: Vale hacer notar que lo que se suman son los ΔG^0 de las reacciones, que son propiedades extensivas. NUNCA se suman los ΔE^0 ya que éstas son propiedades intensivas del sistema.

Problema 3

Para la reacción en solución acuosa:



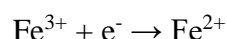
a) Calcule ΔE° sabiendo que:

Reacción	E° (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^\circ$	-0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^\circ$	-0,04
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^\circ$	-0,76

b) Calcule ΔG° y K

Resolución:

Para calcular el ΔE° de la reacción primero vamos a tener que calcular el E° de:



Para esto vamos a tener que trabajar con la energía de Gibbs ya que ésta es función de estado, y debido a esto los ΔG° pueden combinarse para obtener variaciones de energía de Gibbs de otras reacciones. La ecuación (1) nos vincula E° con ΔG° .

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \quad (1)$$

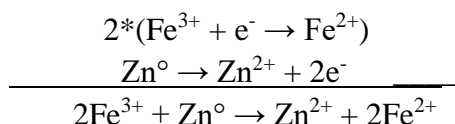
Siendo z la cantidad de e^- intercambiados y F la constante de Faraday. Utilizando la tabla calculemos el E° necesario para resolver el inciso a):

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^\circ & \quad \Delta G^\circ_1 = -3 * 96484,6\text{C/mol} * -0,04\text{V} = 11578,2\text{J/mol} = 11,58\text{kJ/mol} \\ \text{Fe}^\circ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- & \quad \Delta G^\circ_2 = -2 * 96484,6\text{C/mol} * 0,44\text{V} = -84,91\text{kJ/mol} \\ \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} & \quad \Delta G^\circ = 11,58\text{kJ/mol} - 84,91\text{kJ/mol} = -73,33\text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Los potenciales que nos dan en la tabla son potenciales de reducción, recordar que $(-E^\circ_{\text{reduccion}}) = E^\circ_{\text{oxidación}}$ por lo tanto el potencial de $\text{Fe}^\circ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ correspondería a $-E^\circ_{\text{reduccion}}$ en el cálculo de ΔG°_2 .

El cálculo fue el siguiente: $\Delta G^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \Delta G^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^\circ} + \Delta G^\circ_{\text{Fe}^\circ/\text{Fe}^{2+}}$.

Ahora para volver a obtener E° volvemos a utilizar la ecuación (1): $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76\text{V}$. Con este resultado ya podemos calcular el inciso a).



$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76\text{V}$ (potencial de reducción estándar de la especie que se reduce)

$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76\text{V}$ (potencial de reducción estándar de la especie que se oxida)

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = 0,76\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,52\text{V}$$

(Recordar que los potenciales estándar son propiedades intensivas debido a esto no varía el potencial de reducción de $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ al multiplicarlo por 2 para balancear la reacción)

Esto nos quiere decir que la reacción es espontánea en condiciones estándar.

La ecuación (2) nos vincula ΔG° con K a través de:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K) \quad (2)$$

La cual proviene de la relación general del equilibrio:

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

Siendo T la temperatura en Kelvin, $R = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$\Delta G^\circ = -zF \Delta E^\circ = -2 * 96484,6\text{C/mol} * 1,52\text{V} = -293,3 \text{ kJ/mol}$$

Finalmente calculemos la constante de equilibrio K, observemos que podemos calcular K a partir de E° (componiendo las ecuaciones (1) y (2)) o a partir de ΔG° utilizando la ecuación (2).

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K) = -293,3 \text{ kJ/mol}$$

$$K = 2,58 \cdot 10^{51}$$

Notar que un valor de ΔE° muy alto o de ΔG° muy negativo se asocia con una constante de equilibrio muy alta, y por lo tanto con una reacción muy desplazada hacia productos. En la práctica, la reacción ocurre (casi) completamente de manera espontánea.

Problema 4

La corrosión del hierro es un proceso electroquímico complejo. En un primer paso el metal se oxida a Fe(II) en ambiente húmedo y el oxígeno se reduce sobre la superficie de la estructura metálica.

- Escriba la reacción química balanceada correspondiente a este proceso.
- Decida si el proceso es espontáneo en condiciones estándar, a 25 °C.
- En condiciones atmosféricas reales la presión de oxígeno es inferior a 1atm y la concentración de Fe (II) es distinta a 1M. ¿Es correcto predecir si la corrosión del hierro resultará espontánea en condiciones atmosféricas reales en base al resultado obtenido en el ítem b)? Escriba la expresión que permite determinar el potencial de reacción para concentraciones distintas a las estándar.

Resolución:

a) En el enunciado se plantea que, en una primera etapa de la corrosión de las piezas de hierro, el metal se oxida a Fe (II). Como se indica que el ambiente es “húmedo” vamos a trabajar en solución acuosa, y como no hay precisiones sobre si el medio en que ocurre la reacción es ácido o alcalino, vamos a considerar una solución acuosa neutra en contacto con el metal, y al agua como reactivo de la hemirreacción de reducción:

- Oxidación: $(\text{Fe (s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^-) \times 2$
- Reducción: $\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^- (\text{ac})$
- Reacción global: $2 \text{Fe (s)} + \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} (\text{ac}) + 4 \text{OH}^- (\text{ac})$

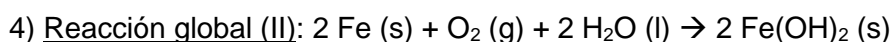
b) Para responder esta pregunta necesitamos calcular ΔE° para la reacción en cuestión:

$$\Delta E^\circ_{\text{reacción}} (25^\circ \text{C}) = E^\circ (\text{O}_2/\text{OH}^-, 25^\circ \text{C}) - E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}, 25^\circ \text{C}) = 0,40 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) = 0,84 \text{ V}$$

Esto indica que la reacción (3) es espontánea en estas condiciones, ya que:

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = -n \times F \times \Delta E^\circ_{\text{reacción}} = -4 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0,84 \text{ V} = -324,19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

NOTA: En rigor, como la hemirreacción (2) genera un medio alcalino, en condiciones estándar (pH 14) lo más prolijo sería escribir la especie de Fe (II) predominante en ese medio: $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$.



Como la hemireacción de oxidación cambia, también cambiará su E° y el $\Delta E^\circ_{\text{reacción}}$. En vez de tomar los datos de potenciales, como resolución alternativa podríamos tomar datos de funciones termodinámicas de tablas. Por ejemplo:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} (25^{\circ}\text{C}) = 2 \times \Delta G^{\circ}_f (\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{s}, 25^{\circ}\text{C}) - [2 \times \Delta G^{\circ}_f (\text{Fe}, \text{s}, 25^{\circ}\text{C}) + \Delta G^{\circ}_f (\text{O}_2, \text{g}, 25^{\circ}\text{C}) + 2 \times \Delta G^{\circ}_f (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 25^{\circ}\text{C})]$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} (25^{\circ}\text{C}) = 2 \times (-486,6 \text{ kJ mol}^{-1}) - [2 \times (0 \text{ kJ mol}^{-1}) + (0 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \times (-237,2 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} (25^{\circ}\text{C}) = -937,2 \text{ kJ mol}^{-1} - [-474,4 \text{ kJ mol}^{-1}] = -462,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Observar que en este caso, la reacción resulta más favorable que sin considerar la precipitación. ¿Tiene sentido este resultado? ¿Hay alguna manera cualitativa sencilla de interpretarlo?

c) La expresión que permite vincular el potencial de una reacción redox con las concentraciones y presiones de las especies involucradas es la Ecuación de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (RT/nF) \times \ln Q$$

O bien
$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (RT \cdot 2,303/nF) \times \log Q$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (0,059 \text{ V} / n) \times \log Q \quad \text{para } T = 298 \text{ K}$$

Para la reacción (3) se tendría:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (RT/nF) \times \ln [(\text{Fe}^{2+})^2 \times (\text{OH}^-)^4 \times p(\text{O}_2)^{-1}]$$

Las fases condensadas puras (sólidos y líquidos, Fe (s) y H₂O (l) en este caso) no se incluyen en la expresión del cociente de reacción.

En este caso, n = 4 (la cantidad de electrones involucrados en la reacción (3)), y considerando T = 298K, tenemos:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (0,059/4) \text{ V} \times \log [(\text{Fe}^{2+})^2 \times (\text{OH}^-)^4 \times p(\text{O}_2)^{-1}]$$

Este análisis indica que, en rigor, no es correcto tomar el potencial estándar ΔE° (y por lo tanto ΔG°) para decidir si la reacción es espontánea en las condiciones que plantea el enunciado, ya que la presión de oxígeno es distinta a 1 bar y las concentraciones de las especies solubles son distintas a 1 M. El indicador de espontaneidad es ΔG (y por lo tanto ΔE), y estas concentraciones y presiones afectaran su valor.

Sin embargo, hay que notar que el ΔG° para este proceso es **muy favorable**, (-324,19 kJ mol⁻¹) y por lo tanto el término que incluye el cociente de reacción en la ecuación de Nernst debería ser **muy desfavorable** para contrarrestar la “fuerza impulsora” (es decir, ΔG°), y que la reacción no ocurra.

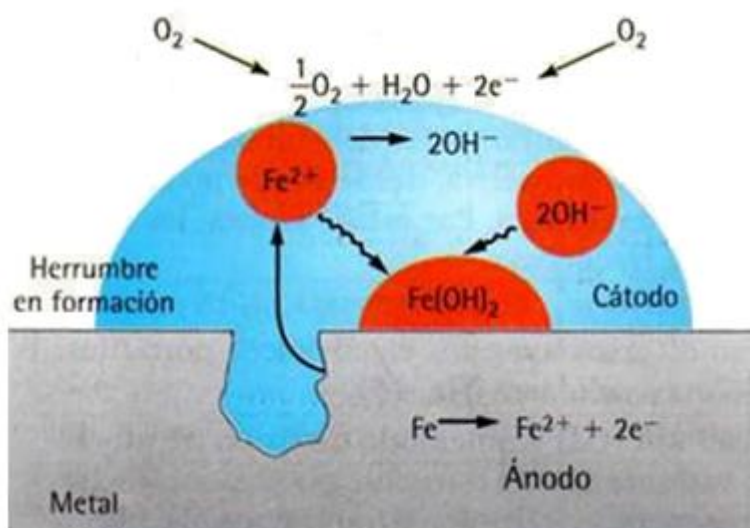
NOTA: En el caso de la reacción (4), la Ecuación de Nernst queda expresada de la siguiente manera:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (RT/nF) \times \ln p(\text{O}_2)^{-1}$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (0,059/4) \text{ V} \times \log p(\text{O}_2)^{-1}$$

La única especie que afecta al potencial es el oxígeno gaseoso. Esto nos permite hacer un análisis un poco más riguroso de la idea que planteamos respecto de que “si la fuerza impulsora es grande, muy a menudo determina la espontaneidad de la reacción”. En este caso, la presión de O_2 tendría que ser absurdamente baja para que la reacción fuese no espontánea (concretamente, $p(O_2) \approx 1 \times 10^{-81}$ bar; ¿cómo se calcula este valor? ¿cuánto vale la presión de oxígeno en la atmósfera?). En otras palabras, cuando ΔG° es muy grande, a menudo no es incoherente utilizar este valor como un indicador aproximado de la espontaneidad que tendrá el proceso en otras condiciones no estándar “razonables” de concentraciones de reactivos y productos, como es este caso.

El siguiente dibujo esquematiza el proceso redox que ocurre sobre una superficie de $Fe(s)$ sobre la cual se halla depositada una gota de agua en contacto con el gas O_2 de la atmósfera.



Problema 5

Para la reacción química $\text{Cu}^{2+}_{(ac)} + \text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(ac)} + \text{Cu}_{(s)}$

- Calcule la relación de concentraciones $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ que se obtiene cuando se alcanza el equilibrio de la reacción a 25 °C.
- ¿Cuánto vale ΔG^0 para esta reacción a 25 °C?

Resolución:

- Escribamos primero la ecuación de Nernst correspondiente a esta reacción, explicitando el cociente de reacción Q. Partiendo de:

$$1. \quad \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$2. \quad Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Se tiene entonces que: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que: $\Delta E = 0$ (y $Q = K$)

Por lo tanto:

$$\Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{eq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}} = 0$$

Resolviendo:

$$\ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{eq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}} = \frac{zF\Delta E^0}{RT}$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]_{eq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}} = e^{\frac{zF\Delta E^0}{RT}}$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}}{[\text{Zn}^{2+}]_{eq}} = e^{-\frac{zF\Delta E^0}{RT}}$$

La diferencia de potencial estándar para esta reacción puede calcularse tomando los potenciales estándar de reducción de cada cupla de una tabla. Se resta el potencial de reducción de la cupla que contiene al reductor (Zn) al de la cupla que contiene al oxidante (Cu^{2+}):

$$\Delta E^0 = E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0,342 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,105 \text{ V}$$

Reemplazando los valores en la ecuación se obtiene:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}}{[\text{Zn}^{2+}]_{eq}} = e^{-\frac{2 \times 96484,6 \text{ C/mol} \times 1,105 \text{ V}}{8,314 \text{ J/K.mol} \times 298,15 \text{ K}}} \cong 4,38 \times 10^{-38}$$

Notar que:

$$K = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} = \frac{1}{4,38 \times 10^{-38}} \cong 2,28 \times 10^{37}$$

Se trata de una constante de equilibrio enorme comparada con la unidad. Esto implica que, suponiendo que haya reaccionado cierta cantidad de moles de reactivos, en el equilibrio se tiene prácticamente (casi) esa misma cantidad transformada a productos. La reacción es virtualmente completa (aunque como sabemos de lo estudiado en la unidad de equilibrio químico, no del todo).

b) Podemos partir de la relación $\Delta G = -zF\Delta E$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = -2 \times 96484,6 \text{ C/mol} \times 1,105 \text{ V} = -213,2 \text{ kJ/mol}$$

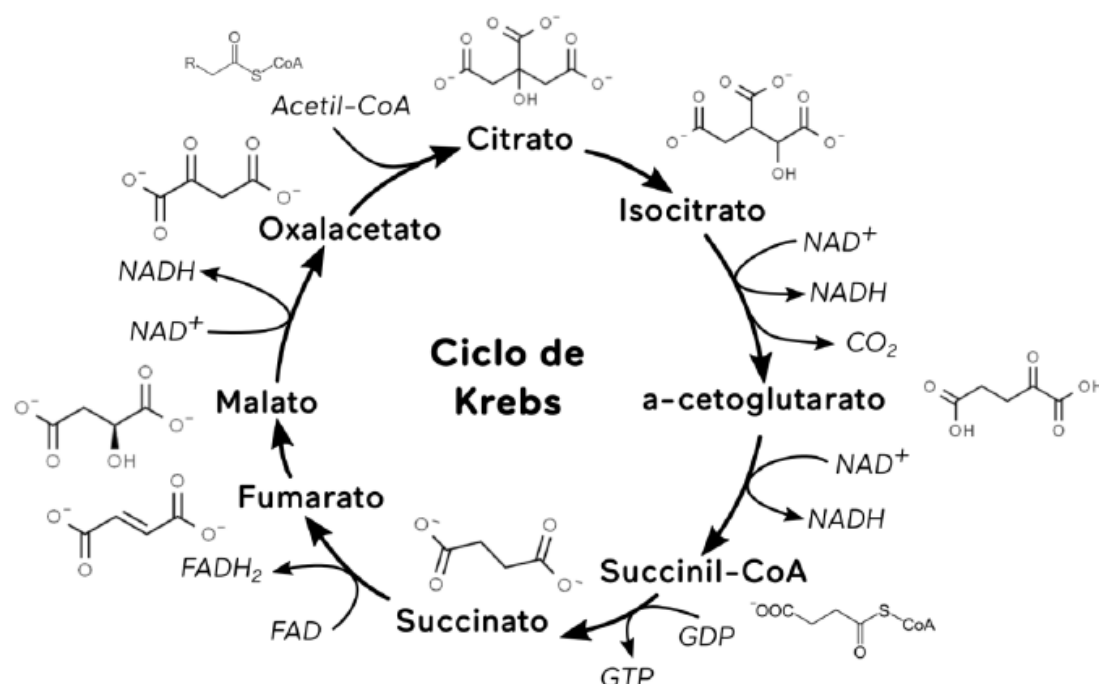
Otra forma equivalente de calcularlo es mediante la relación

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

Problema 6

El ciclo de Krebs es una ruta metabólica en la cual se lleva a cabo la degradación final de carbohidratos, grasas y proteínas con la consecuente generación de energía química. El mismo ocurre en el interior de la mitocondria de las células animales. Muchas de las reacciones involucradas son reacciones redox.

Como es sabido el pH dentro de una célula viva es cercano a 7, pero los potenciales estándares (E^0) se encuentran a pH=0 (en el caso de H^+ , $[H^+] = 1\text{ M} \Rightarrow \text{pH } 0$), por lo cual resulta imposible de medir dado que a ese pH las células se alteran considerablemente.



a) Complete la siguiente tabla:

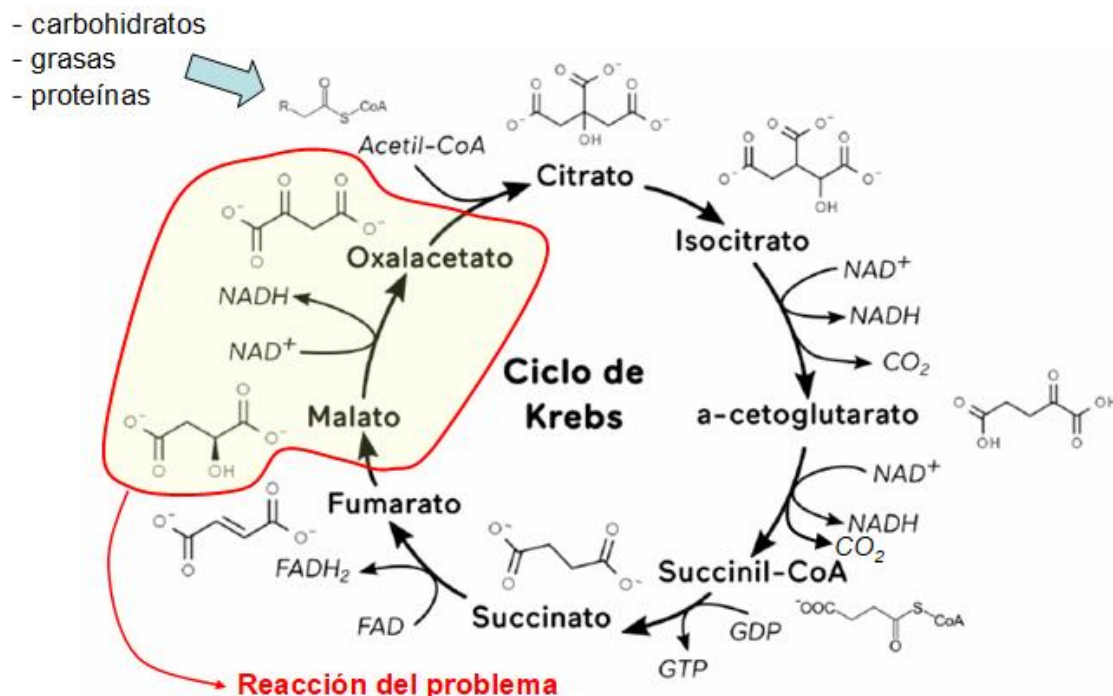
	E^0 (V)	$E_{(pH=7)} (V)^*$
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow NADH$	-0,105	
$Oxalacetato + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Malato$	0,330	

*Considere que $[H^+] = 10^{-7}\text{ M}$ mientras que para las otras especies su concentración es 1 M

- Escriba la reacción global correspondiente a la oxidación del Malato.
- Calcule ΔE^0 y $\Delta E_{(pH=7)}$ para esta reacción. ¿Es espontánea la reacción en condiciones estándar?
- Se sabe que en condiciones fisiológicas $[NAD^+] / [NADH] = 8$ y el pH = 7. Calcule la relación mínima $[l\text{-malato}] / [oxalacetato]$ para que la reacción sea espontánea.

Resolución:

Lo primero que haremos para encarar este problema es reconocer la reacción redox con la que trabajaremos.



a) Partiendo de los potenciales de reducción de las hemirreacciones involucradas en condiciones estándar a 298 K (concentraciones 1M / presiones parciales 1bar), que figuran en la tabla, en este inciso nos piden calcular estos mismos potenciales pero en condiciones diferentes, particularmente a pH = 7, es decir, cuando $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Podemos notar que en las hemirreacciones aparecen los H^+ , por lo que podemos darnos cuenta que estos potenciales van a cambiar cuando cambiamos la $[H^+]$, de 1M en condiciones estándar a $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ a pH = 7. Para calcular los potenciales en condiciones diferentes del estándar debemos usar la Ecuación de Nernst aplicada a hemirreacciones:

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$$

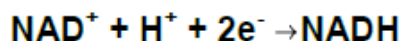
potencial de la hemirreacción de reducción en las condiciones de trabajo

potencial de la hemirreacción de reducción en condiciones estándar

cociente de concentraciones (actividades) de las especies químicas involucradas en la hemirreacción (elevadas a sus coef. esteq.)

número de electrones involucrados en la hemirreacción

Dado que trabajamos con potenciales de reducción, las hemirreacciones se tienen que analizar escritas en el sentido de la reducción (como aparecen en la tabla). Empecemos con la primera hemirreacción, la de reducción del NAD^+ a $NADH$:



En este caso el cálculo queda de la siguiente manera:

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right) \cdot \frac{[\text{NADH}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{NAD}^+]}$$

\downarrow
 $-0,105 \text{ V}$

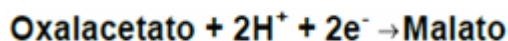
Donde $n = 2$, que es el número de electrones involucrado en la hemirreacción, y las condiciones son 1M para todas las especies, salvo $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Reemplazando nos queda:

$$E = (-0,105 \text{ V}) - \frac{(8,31441 \text{ J/molK}) \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96484,6 \text{ C/mol}} \cdot \ln \left[\frac{1}{1 \cdot 10^{-7}} \right]$$

$$E = (-0,105 \text{ V}) - (0,207 \text{ V}) = \boxed{-0,312 \text{ V}}$$

Notar que $[\text{C}] \cdot [\text{V}] = [\text{J}]$ y por lo tanto el segundo término nos queda en Volts.

De manera análoga podemos hacer el cálculo para la hemirreacción de reducción de oxalacetato a malato:



$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right) \cdot \frac{[\text{Malato}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Oxalacetato}]}$$

\downarrow
 $0,330 \text{ V}$

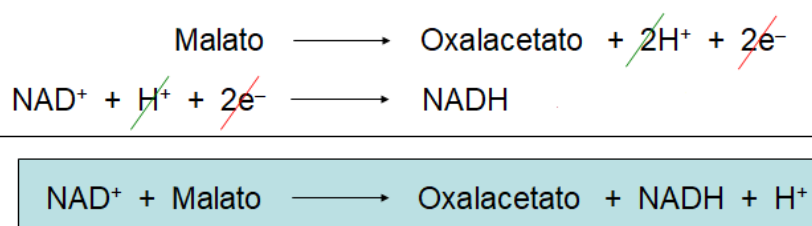
$$E = (0,330 \text{ V}) - \frac{(8,31441 \text{ J/molK}) \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96484,6 \text{ C/mol}} \cdot \ln \left[\frac{1}{(1 \cdot 10^{-7})^2} \right]$$

$$E = (0,330 \text{ V}) - (0,414 \text{ V}) = \boxed{-0,084 \text{ V}}$$

Y por lo tanto la tabla completa nos quedaría de la siguiente manera:

	E° (V)	$E_{(pH=7)} (V)^*$
$NAD^{+} + H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NADH$	-0,105	-0,312 V
$Oxalacetato + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow Malato$	0,330	-0,084 V

b) Nos pide la reacción global, que corresponde a la **oxidación de malato**, y para ello simplemente tenemos que sumar la hemirreacciones en el sentido correcto, asegurándonos que no queden electrones en la reacción global (porque los electrones se transfieren de la especie que se oxida a la que se reduce, ¡no están en solución!).



c) Nos piden calcular el ΔE de la reacción redox en condiciones estándar y a $pH = 7$ y definir si la reacción será espontánea en condiciones estándar.

Empecemos calculando ΔE° . Para ello definimos la hemirreacción catódica como aquella que ocurre en el sentido de la reducción (reducción de NAD^{+}), y la hemirreacción anódica como aquella que ocurre en el sentido de la oxidación (oxidación de malato). De esta manera:

$$\Delta E^{\circ} = E_{cát}^{\circ} - E_{án}^{\circ} = E^{\circ}(A/A^{-}) - E^{\circ}(D^{+}/D)$$

$\Delta E^{\circ} = (-0,105 \text{ V}) - (0,330 \text{ V}) = -0,435 \text{ V}$

Notar que en esta ecuación se usan potenciales de reducción ... el cambio de signo de la hemirreacción de oxidación está considerado en la fórmula.

Dado que en el inciso (a) calculamos los potenciales de reducción de las hemirreacciones a $pH = 7$, el $\Delta E_{(pH=7)}$ podemos calcularlo de manera análoga:

$$\Delta E_{(pH=7)} = E_{cát} - E_{án} = (-0,312 \text{ V}) - (-0,084 \text{ V}) = -0,228 \text{ V}$$

Por último, debemos definir si en condiciones estándar la reacción redox será espontánea o no. Recordemos que el criterio de espontaneidad a P y T constantes es el signo de ΔG . Dado que para una reacción redox $\Delta G = -n F \Delta E$, entonces:

$\Delta G < 0 \rightarrow$ Espontáneo $\leftarrow \Delta E > 0$

$\Delta G = 0 \rightarrow$ Equilibrio $\leftarrow \Delta E = 0$

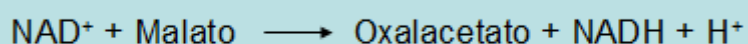
$\Delta G > 0 \rightarrow$ No espontáneo $\leftarrow \Delta E < 0$

Como el valor calculado $\Delta E^0 < 0$ (nos dio $-0,435$ V), entonces podemos decir que en condiciones estándar la reacción NO ES ESPONTÁNEA.

d) Por último, este inciso nos plantea algunas condiciones fisiológicas en relación a concentraciones de especies y pH en células, y nos pide hacer el siguiente cálculo:

Se sabe que en condiciones fisiológicas $[NAD^+] / [NADH] = 8$ y el pH = 7.
Calcule la relación mínima $[l\text{-malato}] / [\text{oxalacetato}]$ para que la reacción sea espontánea.

Para ello, dado que estamos trabajando en condiciones diferentes de las estándar, utilizaremos la Ecuación de Nernst planteada para la reacción global:



$$\cancel{\Delta E} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 $-0,435$ V 2

$$\frac{[\text{Oxalacetato}] \cdot [\text{NADH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Malato}] \cdot [\text{NAD}^+]}$$

$1 \cdot 10^{-7}$

$1/8$

Como nos pide la mínima relación de $[\text{malato}] / [\text{oxalacetato}]$ para que la reacción sea espontánea, haremos el cálculo planteando el caso extremo de equilibrio ($\Delta E = 0$, y en ese caso $Q = K$, la constante de equilibrio). La relación que calculemos entonces será la mínima, ya que una relación mayor permitirá que la reacción sea espontánea en condiciones fisiológicas. Si despejamos Q nos queda:

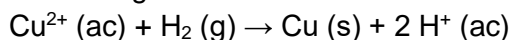
$$Q = e^{\frac{(\cancel{\Delta E^0} - \Delta E) \cdot nF}{RT}} = 1,93 \cdot 10^{-15} = \frac{[\text{Oxalacetato}] \cdot [\text{NADH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Malato}] \cdot [\text{NAD}^+]}$$

$$\frac{[\text{Malato}]}{[\text{Oxalacetato}]} > 6,47 \cdot 10^6$$

Este resultado significa que prácticamente no tiene que haber oxalacetato (o su concentración ser extremadamente baja respecto a malato) en el medio para que la reacción sea espontánea.

Problema 7

Para la siguiente reacción:



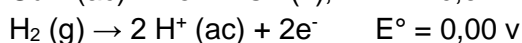
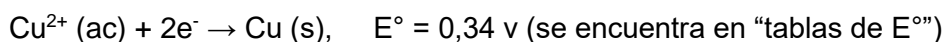
- Calcule ΔE para pH = 1, 3 y 5 si $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$ y $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$
- Describa cualitativamente la tendencia hallada.
- ¿Podría haber predicho la tendencia sin hacer uso de la ecuación de Nernst? ¿Qué explicación propondría?

Resolución:

a) Queremos calcular valores de ΔE , entonces necesitaremos utilizar la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] (p_{\text{H}_2})} \right)$$

Para ello, contamos con los valores de las constantes R y F. El valor de T lo fijaremos en 25 °C ya que el enunciado no lo provee. Por otra parte, la concentración de Cu^{2+} y presión de H_2 son datos. Nos falta conocer el valor de ΔE° y los electrones intercambiados (n). Para conocer estos valores, plantearemos las hemirreacciones:



Sumando ambas hemirreacciones obtenemos la reacción de oxidorreducción propuesta en el enunciado. Entonces, podemos calcular el potencial en condiciones estándar:

$$\Delta E^\circ = 0,34 \text{ v} - 0 \text{ v} = 0,34 \text{ v}$$

Dado que se intercambian dos electrones en la reacción: $n = 2$, ahora podemos calcular los valores de potencial de electrodo en cada caso:

$$\text{i) si } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$$

$$\Delta E = 0,34 \text{ V} - \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} 298 \text{ K}}{2 \cdot 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \left(\frac{0,1^2}{1 \cdot 1} \right) = 0,399 \text{ V}$$

$$\text{ii) si } \text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \dots \Delta E = 0,517 \text{ V}$$

$$\text{ii) si } \text{pH} = 5 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \dots \Delta E = 0,635 \text{ V}$$

b) Se observa que a medida que aumenta el pH (decrece la $[\text{H}^+]$) aumenta el valor de ΔE , es decir que se favorece la reducción de Cu^{2+} .

c) Los potenciales redox calculados nos dan una idea cuan favorable es una reacción en las condiciones actuales, es decir, de cuán lejos esté del equilibrio. Para predecir la tendencia observada sin emplear la ecuación de Nernst podríamos considerar en primer lugar el valor de $\Delta E^\circ = 0,34 \text{ V}$. Es decir que en condiciones estándar ($[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ y $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$) la reacción de reducción de Cu^{2+} es espontánea. En estas condiciones, el cociente de reacción Q es igual a 1, y como se registra que la reacción directa es espontánea, entonces el valor de la constante de equilibrio debe ser mayor que 1.

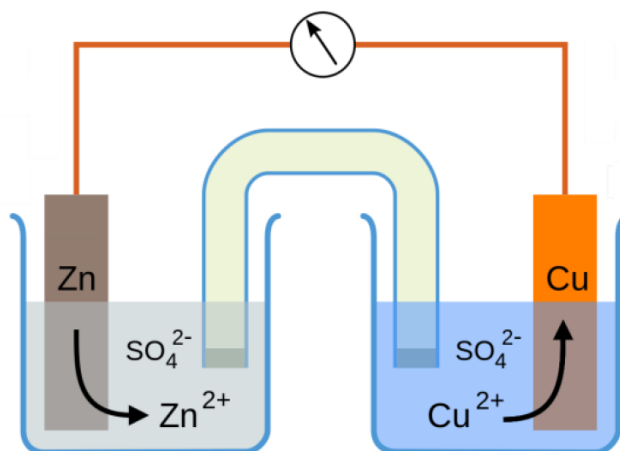
En el resto de los casos se disminuye la concentración de H^+ (aumenta pH) respecto del caso estándar, de manera que el cociente de reacción Q cada vez es más pequeño:

$$Q = \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}](p_{\text{H}_2})} \right), \quad Q(\text{pH} = 5) < Q(\text{pH} = 3) < Q(\text{pH} = 1) < 1$$

Entonces, a medida que aumenta el pH el valor de Q se alejará del valor de la constante de equilibrio y la reacción de reducción de Cu^{2+} será más favorable (“ ΔE más positivo” y “ ΔG más negativo”).

Problema 8

Dada la siguiente celda galvánica, comúnmente conocida como la pila de Daniell:



- Escriba las hemirreacciones de oxidación y reducción.
- Escriba la reacción global y determine el ΔE^0 .
- Indique la dirección del flujo de electrones, el sentido de circulación de iones en el puente salino e identifique cuál de las celdas corresponde al cátodo y cuál al ánodo.
- El valor hallado para ΔE^0 , ¿es válido solamente para la reacción que tiene lugar en la celda galvánica (pila), o también vale para la reacción química que tiene lugar al agregar granallas de zinc a una solución de sulfato de cobre? En este último caso, ¿se realiza trabajo eléctrico?
- Si el circuito de la pila es cerrado, circula corriente a través de la misma. Para estudiar lo que ocurre con el voltaje y la concentración de los iones en las fases acuosas, la pila descrita anteriormente es conectada y se deja evolucionar. En distintos intervalos de tiempo, se detiene el paso de corriente, se deja equilibrar el sistema (temperatura y concentraciones) y se determina el cociente de concentración de los iones involucrados. Complete la siguiente tabla con los potenciales que tendrá la pila para las distintas relaciones de concentración. Realice un gráfico de ΔE vs $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ ¿Cuánto valdrá ΔE cuando se agote la pila?

$[Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$	$\Delta E / V$
1	
1×10^{10}	
1×10^{20}	
1×10^{27}	
1×10^{37}	

Resolución:

- Hemirreacción de oxidación:

$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2e^-$, con el potencial de **reducción**

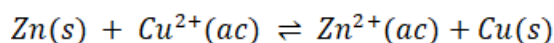
$E^0_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0,763 \text{ V}$ (este valor se encuentra asociado a la hemirreacción escrita como reducción)

Hemirreacción de reducción:

$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$, con el potencial de reducción $E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0,342 \text{ V}$

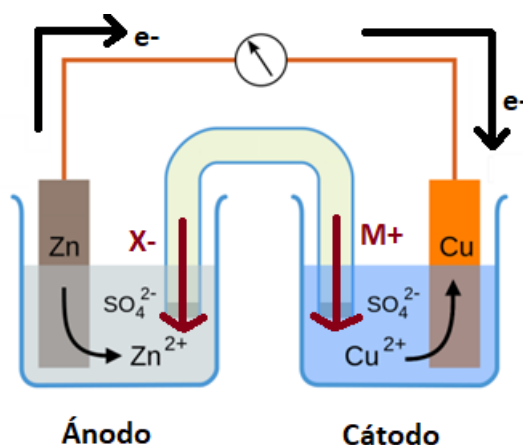
b) Reacción global:

Se trata de la suma de ambas hemirreacciones:



Con $\Delta E^0 = 1,105 \text{ V}$ (Problema 5).

c)



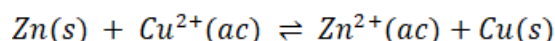
La hemicelda donde ocurre la **OXIDACIÓN** del $Zn(s)$ es el **ÁNODO** de la celda, mientras que la hemicelda donde ocurre la **REDUCCIÓN** del $Cu^{2+}(ac)$ es el **CÁTODO**. El flujo de electrones va desde el ánodo de Zn, donde parte del electrodo metálico se disuelve como $Zn^{2+}(ac)$, hasta el cátodo, donde parte de los cationes $Cu^{2+}(ac)$ en solución se reducen a $Cu(s)$ sobre la superficie del electrodo. La reacción no podría avanzar si no fuera porque ambas celdas se encuentran conectadas mediante el puente salino, que permite mantener la electroneutralidad de cada compartimento, al liberarse aniones (X^-) hacia el ánodo y cationes (M^+) hacia el cátodo para compensar cargas.

d) El valor de ΔE^0 hallado es el mismo para ambas situaciones, ya que se trata de la misma reacción de transferencia electrónica, con el mismo cambio de energía libre, ΔG^0 . La diferencia es que en el caso de la celda galvánica se consigue trabajo eléctrico debido al flujo de electrones a través del circuito conductor, mientras que al mezclar granallas de zinc con una solución de sulfato de cobre, la energía se libera al medio en forma de calor.

- e) Para responder este ítem es necesario recurrir a la ecuación de Nernst descripta en el Problema 5:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Analicemos esta ecuación primero en un modo general y de forma cualitativa. En un dado momento, la diferencia de potencial ΔE es mayor que ΔE^0 en situaciones en las que $[Zn^{2+}] < [Cu^{2+}]$, y menor que ΔE^0 en situaciones en las que $[Zn^{2+}] > [Cu^{2+}]$. Esto es tal como lo podríamos predecir por el principio de Le Chatelier analizando el equilibrio redox:



Ahora situémonos en la primera condición de la tabla: cuando $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}]$, $\Delta E = \Delta E^0$. Notar que las siguientes filas indican siempre situaciones en las que $[Zn^{2+}] \gg [Cu^{2+}]$ sucesivamente, ya que a medida que transcurre el tiempo y la reacción avanza, se tiene cada vez mayor concentración de $Zn^{2+}(ac)$ en el ánodo y menor concentración de $Cu^{2+}(ac)$ en el cátodo. Esto es así porque la reacción es espontánea ($\Delta E > 0$) en ese sentido. Entonces, ¿cómo evoluciona ΔE en el tiempo? Sabemos que cuando la pila se haya agotado, en el equilibrio, la condición es $\Delta E = 0$. Por lo tanto, en todos aquellos momentos en los que se detuvo el paso de corriente y se dejó equilibrar el sistema en estados intermedios, se tiene que $\Delta E^0 > \Delta E > 0$. Ahora sí completemos la tabla usando $\Delta E^0 = 1,105 V$ y suponiendo $T = 298,15 K$; veamos entonces que este análisis es coherente:

$[Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$	$\Delta E / V$
1	1,105
1×10^{10}	0,809
1×10^{20}	0,513
1×10^{27}	0,306
1×10^{37}	0,011

Para completar el panorama, el valor de $[Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$ cuando $\Delta E = 0$ es el que se obtiene al agotarse la pila, y es el calculado en el Problema 5 a), $\cong 2,28 \times 10^{37}$.

Problema 9

Se construye la siguiente celda galvánica:

- un compartimiento tiene un electrodo de platino sumergido en una solución acuosa de $[\text{MnO}_4^-] = 0,1 \text{ M}$ y $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ a $\text{pH} = 2$

- en el otro compartimiento hay otro electrodo de platino sumergido en una solución de $[\text{ClO}^-] = 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ a $\text{pH} = 11$

a) Escriba las hemirreacciones y la reacción global que tiene lugar.

b) Calcule el potencial de cada electrodo (hemirreacción) y el ΔE de la pila.

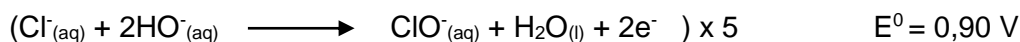
c) Si se desea invertir el sentido de la reacción sólo modificando los valores de pH de cada compartimiento. ¿En cuál debería aumentarse y en cuál disminuirse?

Datos:

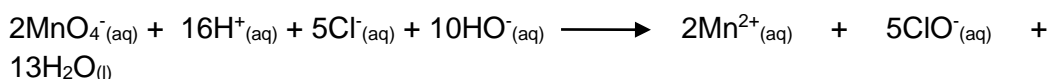
$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)} \text{ (medio ácido)} = 1,50 \text{ V} \quad E^\circ \text{ClO}^-/\text{Cl}^- \text{ (medio básico)} = 0,90 \text{ V}$$

Resolución:

- a) Al no conocerse el potencial de la pila, no podemos saber cuál de los dos compartimientos pertenece al ánodo y cuál al cátodo. La mejor opción es suponer uno. Al calcular el ΔE , si éste es positivo la pila está correctamente escrita, mientras que si es negativo ocurre la reacción inversa. De todos modos, dado el alto valor de ΔE° positivo (0,6 V) para la oxidación de Cl^- por reducción de MnO_4^- , es probable que la pila funcione en este sentido. Entonces, vamos a iniciar suponiendo las siguientes hemirreacciones.



Y para que la reacción global esté atómica y eléctricamente balanceada multiplicamos la primer hemirreacción por 2 y la segunda hemirreacción por 5.



- b) El potencial de cada electrodo puede calcularse a partir de la ecuación de Nernst como:

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

Para el caso del primer electrodo:

$$E = 1,50 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{10} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}} = 1,35 \text{ V}$$

Para el segundo electrodo (la ecuación la escribimos así porque estamos haciendo la cuenta con el potencial de reducción):

$$E = 0,90 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{10} \log \frac{[\text{Cl}^-]^5 [\text{HO}^-]^{10}}{[\text{ClO}^-]^5} = 0,93 \text{ V}$$

$$\Delta E = 1,35 \text{ V} - 0,93 \text{ V} = 0,42 \text{ V}$$

Como el ΔE de la pila es positivo entonces la pila está correctamente escrita.

- c) Para invertir el sentido de la reacción, necesitamos que ambas hemirreacciones ocurran en el sentido opuesto, o sea, que el Mn^{2+} se oxide a MnO_4^- y el ClO^- se reduzca a Cl^- . Por lo tanto, debemos disminuir la concentración de H^+ (aumentar el pH) en el compartimento de $\text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)}$, para desplazar la reacción en ese sentido; y disminuir la concentración de HO^- (disminuir el pH) en el compartimento de ClO^-/Cl^- . También puede verse a partir de las ecuaciones de Nernst para cada hemirreacción, para que el E se haga negativo, se debe disminuir el E de $\text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)}$ y aumentar el E de ClO^-/Cl^- . Para ello, puede verse matemáticamente por las expresiones de los términos logarítmicos que las concentraciones de H^+ y HO^- deben modificarse según lo antedicho.

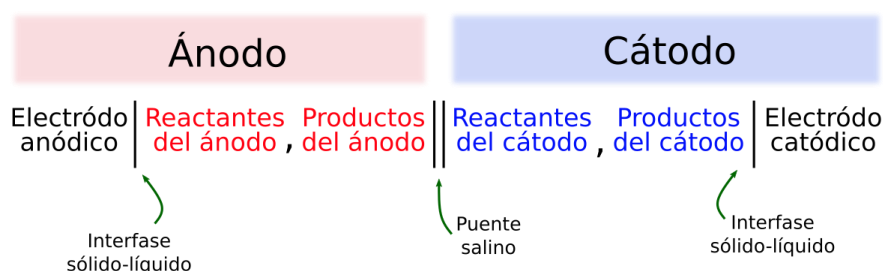
Problema 10

Para cada una de las siguientes celdas escritas simbólicamente:

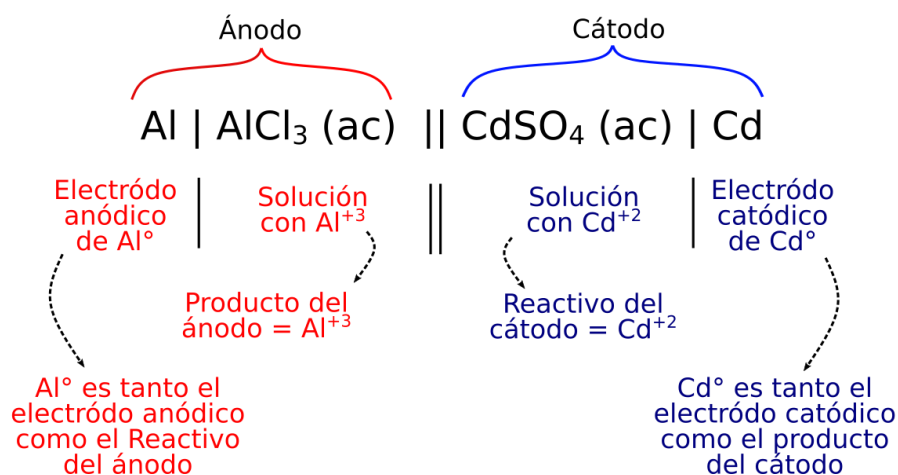
- $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3 (\text{ac}) \parallel \text{CdSO}_4 (\text{ac}) \mid \text{Cd}$
 - $\text{Pb} \mid \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{ac}) \parallel \text{FeCl}_3 (\text{ac}), \text{FeCl}_2 (\text{ac}) \mid \text{Pt}$
- Escriba las ecuaciones de los procesos anódicos y catódicos correspondientes.
 - Escriba la ecuación química balanceada total del proceso.
 - Utilizando tablas de potenciales de reducción estándar a 25°C, calcule la f.e.m estándar y el ΔG° correspondiente.
 - Calcule el trabajo eléctrico máximo (a intensidad de corriente nula) que puede obtener de las correspondientes celdas galvánicas.
 - ¿Por qué el valor de ΔG° es función de cómo ha sido balanceada la ecuación total?
 - Escriba las celdas galvánicas descritas en los Problemas 8 y 9 simbólicamente.

Resolución:

Para poder resolver debemos primero interpretar debidamente las celdas i y ii escritas simbólicamente. Las celdas se pueden representar como:



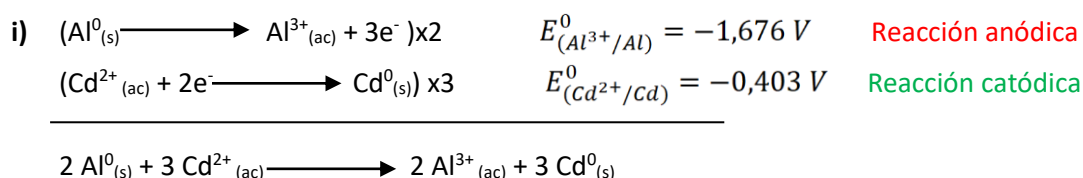
A la izquierda tenemos el ánodo y a la derecha el cátodo. Cada interfase se representa con una barra vertical y el puente salino se representa por una doble barra. Los electrodos siempre están en los extremos. En las soluciones del ánodo y cátodo, las especies o compuestos en cada una de las hemirreacciones se representan siguiendo el orden: reactivo, producto. Para la celda del ítem i), tenemos entonces:



En celdas que involucran metales en estado de oxidación cero (M^0), se puede utilizar ese metal como electrodo. Por lo tanto, el metal actúa como electrodo en la celda correspondiente, ya sea como electrodo anódico (como el caso del Al^0) o catódico (como el caso del Cd^0).

En la celda (i) tenemos aluminio en el ánodo, por lo tanto ocurre la oxidación, y cadmio en la hemicelda donde ocurre la reducción. El esquema de la celda nos indica que la sal $AlCl_3$ (que es una sal de Al^{3+} y Cl^-), debe contener el “producto” de la oxidación. Como el “reactivo” es el Al^0 , el producto de la oxidación debe ser Al^{3+} . Es decir, la oxidación es de Al^0 a Al^{3+} . Luego, como en el reactivo del cátodo tenemos $CdSO_4$ que es una sal de Cd^{2+} y SO_4^{2-} , la reducción es de Cd^{2+} a Cd^0 .

La reacción redox en la celda (i) involucra entonces la oxidación del Al^0 a Al^{3+} y la reducción de Cd^{2+} a Cd^0 . Escribamos las hemirreacciones y balanceemos la carga total.



$$\Delta E^0 = E^0_{(Cd^{2+}/Cd)} - E^0_{(Al^{3+}/Al)} = 1,273 \text{ V} = \text{f.e.m}$$

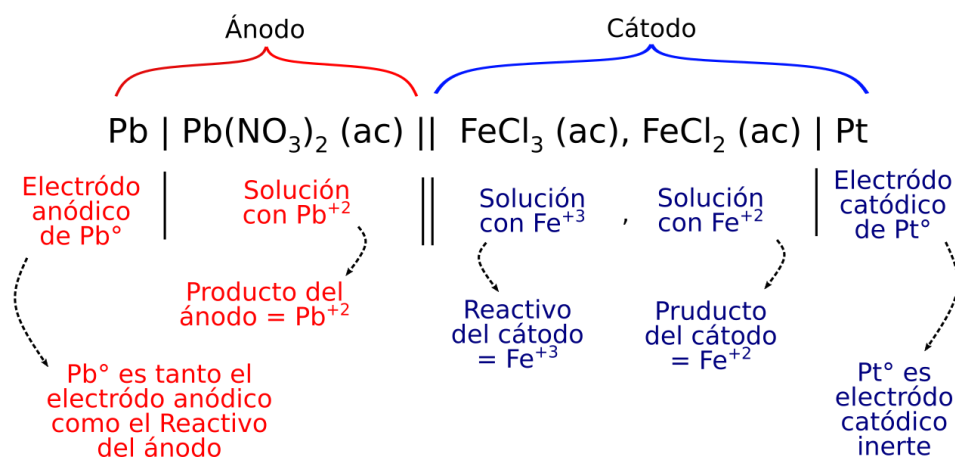
$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 = -6 \cdot 96484,6 \frac{C}{mol} \cdot 1,273 \text{ V} = -736,9 \frac{kJ}{mol}$$

Conversión
C.V = J

Como no nos dan concentraciones para los iones en solución, las condiciones en las cuales podemos calcular el máximo trabajo eléctrico son las estándar. En ese caso:

$$W_{el}^{max} = \Delta G^0 = -736,9 \frac{kJ}{mol}$$

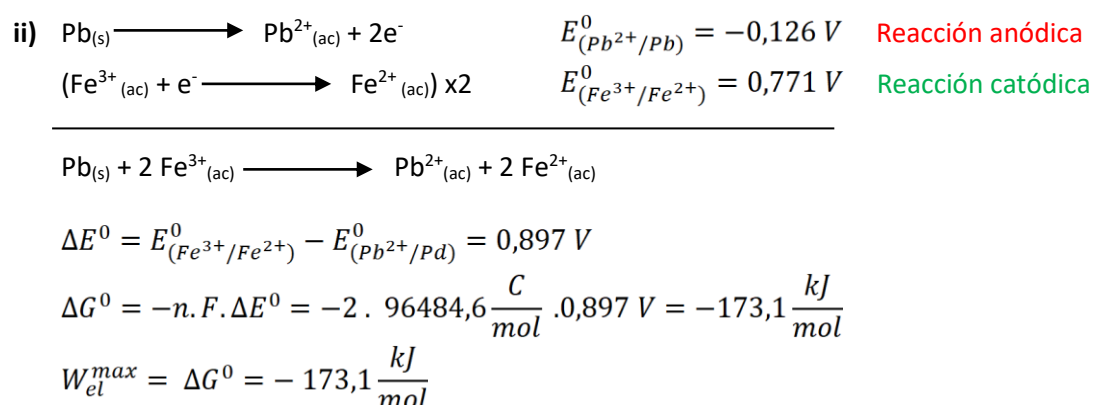
Para la celda (ii) tenemos:



En la celda (ii) tenemos plomo en el ánodo, por lo tanto ocurre la oxidación, y hierro en la hemicelda donde ocurre la reducción. El esquema de la celda nos indica que la sal

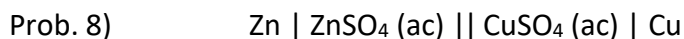
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (que es una sal de Pb^{+2} y NO_3^-), debe contener el “producto” de la oxidación. Como el “reactivo” es el propio electrodo de Pb° , el producto de la oxidación debe ser Pb^{+2} . Es decir, la oxidación es de Pb° a Pb^{+2} . En el cátodo tenemos FeCl_3 como reactivo del cátodo y FeCl_2 como producto, por ende la reducción es de Fe^{+3} a Fe^{+2} , siendo el electrodo de Pt un electrodo inerte (ya que no participa en la hemirreacciones más que como conductor eléctrico).

La reacción redox en la celda (ii) involucra entonces la oxidación del Pb° a Pb^{+2} y la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} . Escribamos las hemirreacciones y balanceemos la carga total.



e) A diferencia de la *f.e.m.*, el ΔG y ΔG^0 es una propiedad **extensiva** que depende de los moles de reacción que están ocurriendo y por lo tanto como esta balanceada la ecuación. Particularmente, para una reacción redox el ΔG (ya sea en condiciones estándar o no) depende del número de moles de electrones que pasan por la celda por mol de reacción y ese número depende de cómo este balanceada la ecuación química. Si por ejemplo, multiplicamos por 2 la ecuación química de la celda (ii), el ΔE^0 (propiedad intensiva) no cambia, mientras que el ΔG^0 si, particularmente se duplica en modulo (sería -346 kJ/mol).

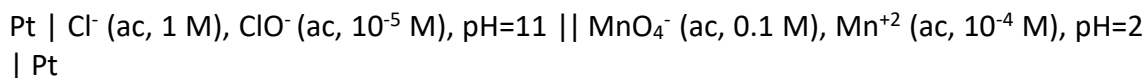
f) En la celda del problema 8 tenemos la oxidación de Zn° a Zn^{+2} y la reducción de Cu^{+2} a Cu° . Los electrodos son de los metales puros y las soluciones del ánodo y cátodo corresponden a soluciones de ZnSO_4 y CuSO_4 , respectivamente. Siguiendo el esquema que se muestra al inicio del problema, nos queda:



La celda del problema 9 es un poco más compleja. Del ánodo sabemos que la oxidación es de Cl^- a ClO^- , la solución tiene $\text{pH} = 11$ y el electrodo es inerte de platino. En el cátodo, la reducción es de MnO_4^- a Mn^{+2} , la solución tiene $\text{pH}=2$ y el electrodo también es inerte de platino. Por lo tanto, siguiendo el orden del esquema al comienzo del problema, nos queda:



Observemos que el orden de los iones es Reactivo → Producto, tanto en el cátodo como en el ánodo. El cloruro (Cl^-) se oxida a hipoclorito (ClO^-) en el ánodo, y el permanganato (MnO_4^-) se reduce a manganeso (II) (Mn^{+2}) en el cátodo. Sin embargo, hay información de la celda que tenemos y no estamos informando. Siendo ambas hemirreacciones dependientes del pH de la solución, es importante indicar el mismo (si es conocido). Adicionalmente se indica la concentración de los reactivos y productos de la siguiente manera.



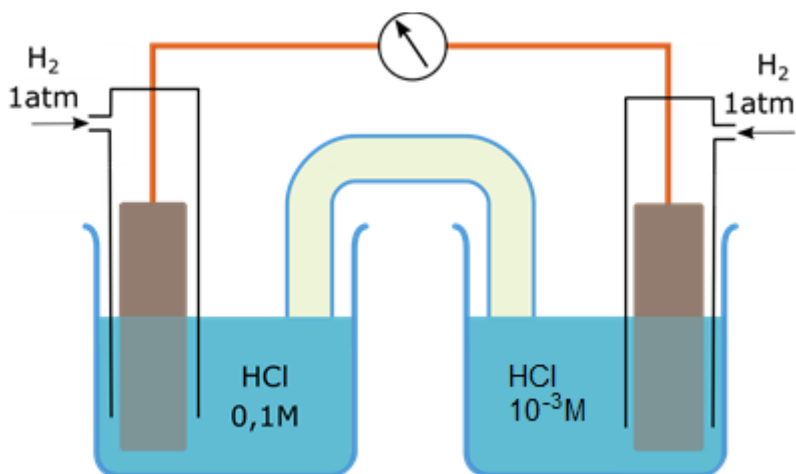
O también, podemos expresar el pH como concentración de H^+ ;



Si en el problema 10 para las celdas i) o ii) se indicasen las concentraciones de las sales o iones, deberían indicarse en los esquemas simbólicos de las celdas.

Problema 11

Dada la siguiente celda de concentración,

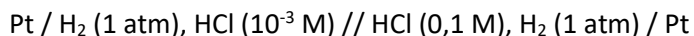


- Sin hacer cuentas, indique el sentido de circulación de los electrones.
- Escriba la pila simbólicamente
- Calcule la fem de la pila.

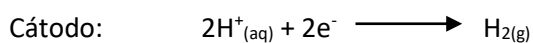
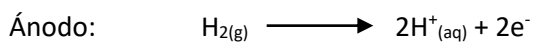
Resolución:

a) Como es una pila de concentración la misma va a funcionar hasta que se igualen las concentraciones de H^+ en este caso. Por la tanto, se van a reducir los $H^+_{(ac)}$ a $H_{2(g)}$ en el compartimento de la izquierda (en la figura) de forma de disminuir su concentración, y en el de la derecha se va a oxidar el $H_{2(g)}$ a $H^+_{(ac)}$, siendo el sentido de circulación de los electrones de derecha a izquierda.

b) Según la convención donde el ánodo se escribe a la izquierda en una pila, la misma se expresa simbólicamente como sigue:



c) Las hemirreacciones serían:



Como la reacción que ocurre en ambas celdas es la misma, $\Delta E^0=0$, y como la presión de H_2 es la misma en ambos compartimentos, siendo la $[H_{der}^+]=10^{-3} M$ y $[H_{izq}^+]=0,1 M$ (según la figura), la fem de la pila será:

$$\Delta E = -\frac{0.059V}{2} \log \frac{[H_{der}^+]^2}{[H_{izq}^+]^2} = 0,118 V$$

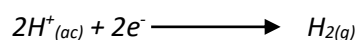
Problema 12

En un vaso de precipitados conteniendo ácido nítrico diluido se sumergen una barra de plata y un alambre de platino ubicado dentro de una bureta invertida para recoger gases, ambos se utilizarán como electrodos conectados a una fuente. Los metales se conectan exteriormente a una fuente de corriente continua y se hace circular por el sistema una corriente constante de 0,5 A durante un cierto tiempo t . Al cabo de ese tiempo se recogen en la bureta de gases 11 cm³ de hidrógeno (H₂) medidos en a 25 °C y 1 atm.

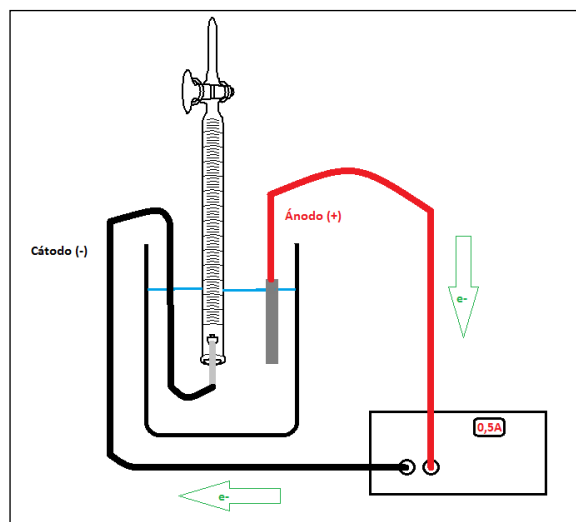
- En el esquema del sistema indique (i) el signo y nombre de cada electrodo y (ii) el sentido de circulación de los electrones.
- Escriba las hemirreacciones que ocurren en cada electrodo indicando si corresponden a una oxidación o a una reducción. Escriba la reacción química global.
- Calcule cuál es el t de duración de la electrólisis bajo estas condiciones para saber si puede llevarse a cabo durante un turno de laboratorio.
- Calcule el número de moles de plata disueltos. ¿Podría determinar la diferencia de masa con una balanza del laboratorio?

Resolución:

- Para determinar el nombre y signo de los electrodos y el sentido de circulación de los electrones debemos conocer en qué electrodo ocurre la reducción y en cuál la oxidación. Los electrones en el circuito externo circulan siempre del ánodo (donde ocurre la oxidación y, por lo tanto, se ceden electrones) al cátodo (que debe recibir electrones para que ocurra la reducción). En el caso particular de la electrólisis, se define al ánodo como electrodo positivo y al cátodo como electrodo negativo. El enunciado nos dice que en la bureta se recoge H₂ gaseoso, que en este caso sólo puede provenir de la reducción del agua, que en medio ácido sería:



- ✓ Así, la corriente de electrones circula del electrodo de plata (ánodo, positivo) al electrodo de platino (cátodo, negativo):

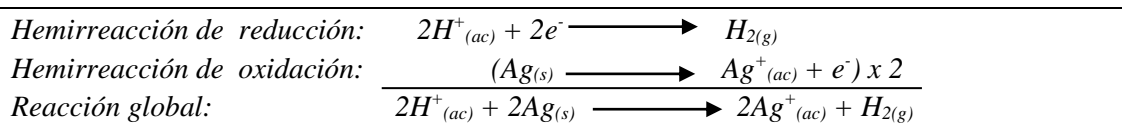


b) Para determinar la hemirreacción de oxidación debemos revisar las especies que pueden oxidarse en este sistema, se oxidará aquella que tenga menor potencial de reducción (como no conocemos las concentraciones del sistema tomaremos como referencia los potenciales de reducción estándar):

- H^+ : H en estado de oxidación +1 no puede oxidarse, está en su máximo estado de oxidación
- NO_3^- : N en estado de oxidación +5 no puede oxidarse, está en su máximo estado de oxidación
- H_2O : O en estado de oxidación -2, está en su estado de oxidación más bajo, puede oxidarse a O_2 .
- Ag^0 : plata metálica puede oxidarse a Ag^+ .

Si bien no definimos ni utilizamos tal cosa como un “potencial de oxidación” que nos indique qué especie tiene más tendencia a oxidarse, podemos pensar que la especie que tendrá mayor tendencia a oxidarse será aquella que tenga menor tendencia a reducirse, es decir la que tenga menor potencial estándar de reducción, dato que podemos buscar en tablas: $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,7991V$ y $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1,229V$. Se oxidará la especie de la cupla de menor potencial de reducción, o sea, la plata.

Sumando ambas hemirreacciones y balanceando de manera que tengamos en ambas el mismo número de electrones nos queda:



c) Debemos calcular el tiempo (t) tal que se producen 11 ml de H_2 , lo cual requiere que llegue cierta cantidad de electrones (n_e) al cátodo, lo cual está directamente relacionada con la carga (q) intercambiada por ese electrodo:

$$q = n_e \cdot F \quad (1)$$

Donde F es la constante de Faraday, que indica la cantidad de carga de un mol de electrones.

Por otro lado, el valor de q también depende directamente de la corriente que circula (i) y el tiempo durante el cual esa corriente circula (t):

$$q = i \cdot t \quad (2)$$

Igualando las ecuaciones (1) y (2) y despejando el tiempo tenemos:

$$t = \frac{n_e \cdot F}{i} \quad (3)$$

Resta conocer el número de moles de electrones necesarios para obtener los 11 ml de hidrógeno gaseoso. De la hemirreacción de oxidación balanceada sabemos que la relación entre los moles de electrones y los moles de producto debe cumplir:

$$n_e = 2n_{H_2} \quad (4)$$

Y los moles de H_2 se relacionan con el volumen que ocupa el gas en estas condiciones de presión y temperatura. La forma más sencilla de modelar esta relación es suponiendo que el H_2 se comporta como un gas ideal:

$$n_{H_2} = \frac{P.V}{R.T} \quad (5)$$

Incorporando (5) a (4) nos queda:

$$n_e = 2 \frac{P.V}{R.T} \quad (6)$$

Y finalmente, incorporando (6) en (3) obtenemos una expresión para el tiempo que podemos calcular con los datos que tenemos:

$$t = 2 \frac{P.V.F}{R.T.i} \quad (7)$$

$$t = \frac{2 \cdot 1 \text{ atm} \cdot 0,011 \text{ L} \cdot 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} \cdot 0,5 \text{ A}} = 174 \frac{\text{C}}{\text{A}} \stackrel{(*)}{=} 174 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{A}}$$

$$t = 174 \text{ s}$$

✓ Efectivamente, es un tiempo más que razonable para llevar adelante esta electrólisis de agua acidulada en un turno de laboratorio y recolectar una cantidad de gas hidrógeno que es apreciable y puede medirse con bureta.

(*) Si bien son unidades que utilizamos poco, la unidad de la carga, C (coulomb), se puede definir como el producto entre las unidades de i (A) y del tiempo (s), lo cual se deduce si recordamos que $q=i \cdot t$

- d) Si bien los metales no son solubles en agua como tales, pueden disolverse al oxidarse a alguno/s de sus cationes. A medida que avance este experimento observaríamos como el electrodo de plata metálica se va disolviendo en la solución a medida que el metal se oxida al catión que es soluble. Nos están preguntando, en definitiva, los moles de Ag que se consumen en el experimento. De la reacción balanceada vemos que los moles de plata consumida son el doble de los moles de hidrógeno gaseoso que se producen. Nuevamente si suponemos que este gas se comporta idealmente:

$$n_{H_2} = \frac{P.V}{R.T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,011 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{Ag} = 2 \cdot 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{Ag} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

✓ Se disuelven $9,0 \cdot 10^{-4}$ moles de plata

Resta ver si es una masa que pueda determinarse con una balanza de laboratorio:

$$m(\text{Ag}) = Mr(\text{Ag}) \cdot n(\text{Ag}) = 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,0972 \text{ g}$$

La masa disuelta de plata no es algo que podamos medir por pesada directa. Procedimentalmente lo que haríamos sería pesar el electrodo de plata antes y después de la electrólisis, y obtendríamos la masa disuelta a partir de la diferencia entre ambas masas. Por lo que la condición es tener una balanza que pueda diferenciar, por ejemplo, 1,0972 gramos de 1,0000 gramos.

✓ *Esa diferencia puede ser medida por una balanza analítica de laboratorio con un error asociado razonable, pero con otras balanzas comunes de laboratorio no podríamos medir hasta el cuarto decimal.*

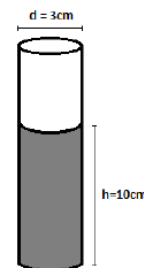
✓ *Además, este valor resulta de interés para el diseño experimental ya que debe garantizarse que el electrodo de plata tenga una masa mayor a 0,0972 gramos para que no se consuma por completo antes que termine el tiempo previsto para el experimento.*

Problema 13

El cromado es una metodología muy utilizada para obtener piezas metálicas resistentes al óxido; el mismo consiste en depositar una fina capa de Cr metálico sobre la pieza de interés.

a) Considerando que en una fábrica necesitan cromar, a partir de una solución de Cr^{3+} , un conjunto de piezas sobre las cuales se deben depositar un total de 0,75 g de Cr y que el proceso no puede durar más de 30 min. ¿Cuál es la corriente mínima que debe hacerse circular?

b) Se desea cromar parcialmente una pieza cilíndrica de 3 cm de diámetro, generando un depósito de 0,15 mm de espesor, que cubra la base y alcance 10 cm de altura (ver figura). Como el acabado debe ser sumamente uniforme, el proceso debe ser lento, durando no menos de 45 minutos. ¿Cuál es la corriente máxima que se puede hacer circular para cumplir esas condiciones?

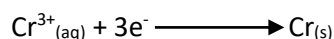


Dato: $\delta_{\text{Cr}} = 7,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Resolución:

a) El cromado es un proceso electrolítico donde se sumerge la superficie a tratar en un electrolito que posee los iones del metal a depositar (Cr^{3+}) y se hace circular corriente. El problema nos pregunta que corriente mínima debo hacer circular para depositar 0,75 g de Cr en menos de 30 minutos. A mayor circulación de corriente, más moles de electrones circularán por unidad de tiempo y menos tiempo voy a necesitar para hacer un dado depósito. Entonces, si se calcula la corriente necesaria para que el depósito se haga en 30 min, esa va a ser la corriente mínima. Si se hace circular más corriente, el proceso tardará menos.

El cátodo será la pieza metálica a recubrir y la hemireacción catódica (reducción) que tiene lugar es la siguiente:



En este caso, no nos indican cuál es la reacción anódica y no la necesitamos para resolver el problema (usualmente el ánodo es una pieza de Cr).

Como es una reacción redox, la cantidad de Cr depositada va a estar relacionada estequiométricamente con la cantidad de moles de electrones que circularon.

Para poder calcular los moles de Cr necesito saber el Mr del Cr (51,996 g/mol).

$$n_e = 3n_{\text{Cr}} = 3 \frac{m_{\text{Cr}}}{Mr_{\text{Cr}}} = 3 \frac{0,75 \text{ g}}{51,996 \text{ g/mol}} = 0,043 \text{ moles de electrones}$$

La cantidad de carga que circula se relaciona directamente con los moles de electrones que circularon:

$$q = n_e \cdot F = 0,043 \text{ mol} \cdot 96484,6 \text{ C/mol} = 4175 \text{ C}$$

Se sabe que la cantidad de carga que circula en un circuito (q), es igual a:

$$q = i \cdot t$$

Donde i es la intensidad de corriente que se hace circular y t el tiempo durante el cual circula corriente. Recordar poner t en segundos si queremos la corriente en Amperes:

$$i = \frac{q}{t} = \frac{4175 \text{ C}}{1800 \text{ s}} = 2,32 \text{ A}$$

Otra forma de resolverlo, sería reordenar todas las ecuaciones que vimos arriba para tener una única expresión:

$$i = \frac{q}{t} = \frac{n_e \cdot F}{t} = \frac{3n_{Cr} \cdot F}{t} = \frac{3m_{Cr} \cdot F}{t \cdot Mr_{Cr}} = \frac{3,0,75 \text{ g} \cdot 96484,6 \text{ C/mol}}{1800 \text{ s} \cdot 51,996 \text{ g/mol}} = 2,32 \text{ A}$$

NOTA: Si se usa directamente las leyes de Faraday, se llega a la misma expresión de arriba. Como menciona la introducción de la guía, las leyes de Faraday resultan de aplicar conceptos de estequiometría de las reacciones redox.

b) Ahora es necesario realizar un proceso de cromado lento, que tarde más de 45 minutos, y nos piden que calculemos la corriente máxima a circular. En este caso, si se calcula la corriente para que el proceso tarde 45 min, esta será la corriente máxima. Si se circula menos corriente, el proceso va a tardar más.

Para poder hacer este cálculo, se puede pensar el problema análogamente al punto anterior. Para esto es necesario saber cuánta masa de Cr se debe depositar. Con los datos geométricos que da el problema, se puede calcular el volumen de Cr que tendrá el depósito y, con la densidad que es dato, se puede calcular la masa que hay que depositar.

Calcular el volumen del depósito de cromo es un problema de geometría. Hay dos formas de resolverlo. La primera forma de resolverlo es más directa pero solo funciona si el depósito de cromo es delgado (mucho menor al diámetro del cilindro, que es el caso del ejercicio). La segunda va a funcionar siempre, pero es menos directa (está al final del problema). NOTA: Vamos a suponer que es un cilindro macizo, por lo que habrá que calcular el volumen de Cr depositado tanto en el lateral del cilindro como en la tapa inferior.

Resolución directa

En primer lugar calcularemos la superficie lateral del cilindro (A_L) y luego, para calcular el volumen (Vol_L), la multiplicaremos por el espesor de la capa de Cr (e). Otros datos necesarios: diámetro cilindro (d), altura de la capa de Cr (h).

$$Vol_L = A_L \cdot e = (\pi \cdot d \cdot h) \cdot e = \pi \cdot 3 \text{ cm} \cdot 10 \text{ cm} \cdot 0,015 \text{ cm} = 1,41 \text{ cm}^3$$

Luego, calcularemos el volumen de Cr necesario para cubrir la tapa inferior del cilindro (Vol_T). En este caso hay que calcular la superficie de la tapa inferior (A_T , es un círculo) y, para calcular el volumen, multiplicaremos de nuevo por el espesor de la capa de Cr.

$$Vol_T = A_T \cdot e = (\pi r^2) \cdot e = \pi \cdot (1,5 \text{ cm})^2 \cdot 0,015 \text{ cm} = 0,106 \text{ cm}^3$$

El volumen del depósito de Cr será: $V_{Cr} = Vol_L + Vol_T = 1,52 \text{ cm}^3$

$$m_{Cr} = \delta_{Cr} \cdot V_{Cr} = \frac{7,14 \text{ g}}{\text{cm}^3} \cdot 1,52 \text{ cm}^3 = 10,85 \text{ g}$$

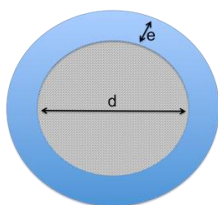
Una vez calculada la masa, el problema es análogo al ítem anterior, solo hay que cambiar la masa de Cr y el tiempo de depósito:

$$i = \frac{q}{t} = \frac{n_e \cdot F}{t} = \frac{3n_{Cr} \cdot F}{t} = \frac{3m_{Cr} \cdot F}{t \cdot Mr_{Cr}} = \frac{3 \cdot 10,85g \cdot 96484,6 C/mol}{2700s \cdot 51,996 g/mol} = 22,37A$$

Resolución no tan directa

En este caso, haremos un corte transversal del cilindro, y calcularemos el área donde hay depósito de Cr (A_L , es como un anillo). Luego, para calcular el volumen lateral del depósito de Cr (Vol_L), multiplicaremos por la altura del cilindro (h). Datos: diámetro cilindro (d), espesor de la capa de Cr (e).

Sección transversal del cilindro:



$$A_L = \text{Área } \bigcirc = \text{Área } \bullet - \text{Área } \bullet$$

Recordemos el área del círculo $A = \pi r^2$

$$A_L = \pi(r + e)^2 - \pi(r)^2 = \pi \left(\frac{d}{2} + e \right)^2 - \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 = 0,142cm^2$$

$$Vol_L = A_L \cdot h = 0,142cm^2 \cdot 10cm = 1,42cm^3$$

Además, tengo que calcular el volumen necesario para cubrir la tapa inferior del cilindro. En este caso, tengo que calcular la superficie del círculo y para calcular el volumen, multiplico de nuevo por el espesor de la capa de Cu. El cambio respecto a la resolución más sencilla, es considerar que la capa de Cr modifica el radio final de la tapa del cilindro.

$$Vol_T = A_T \cdot e = (\pi r^2) \cdot e = \pi \cdot (1,5 + 0,015cm)^2 \cdot 0,015cm = 0,108cm^3$$

$$m_{Cr} = \delta_{Cr} \cdot V_{Cr} = \frac{7,14g}{cm^3} \cdot 1,53cm^3 = 10,92g$$

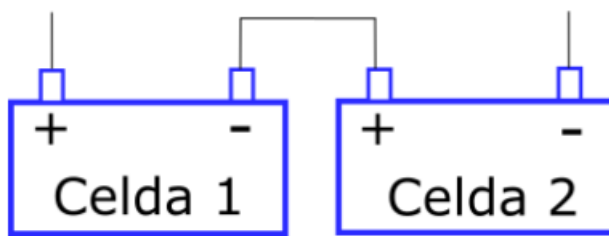
Como el espesor (e) de la capa de Cr hace que el diámetro total del cilindro aumente solo un 1%, es posible olvidarnos de esta segunda resolución y hacer la primera. ¿Se dan cuenta por qué es necesario resolverlo de esta forma si el espesor fuera significativo frente al diámetro del cilindro?

Problema 14

Enunciado

Dos celdas electrolíticas están conectadas en serie. En el cátodo de la celda 1 se deposita plata metálica desde una solución de AgNO_3 mientras que en el cátodo de la celda 2, se deposita Cr a partir de una solución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. ¿Cuántos gramos de Cr se depositan en la celda 2, si se han depositado 0,50 g de Ag en la Celda 1?

Conexión en Serie

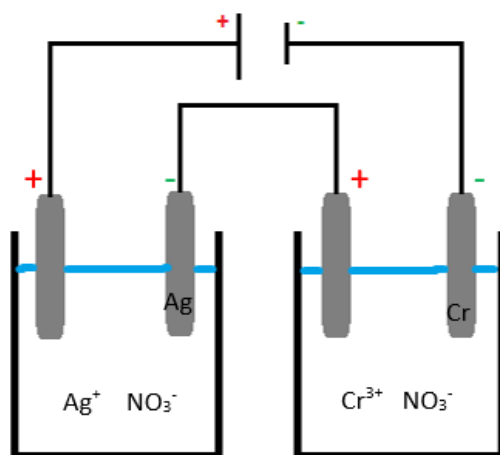


Resolución:

Este es un problema de electrólisis (celdas electrolíticas) y antes de resolverlo, vale recordar a modo de introducción, lo que entendemos por electrólisis. La electrólisis es el proceso por el cual se fuerza una reacción redox **no espontánea** aplicando al sistema una diferencia de potencial mediante una fuente externa. La diferencia de potencial que debe aplicarse para que ocurra la reacción dependerá del potencial estándar de reducción de cada especie y de su concentración.

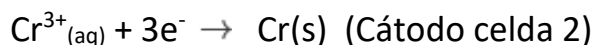
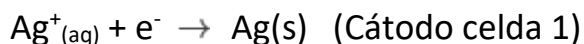
Recordar también que, cuando trabajamos con celdas electrolíticas, hay un cambio de polaridad respecto de las celdas galvánicas (pilas); es decir, el ánodo (oxidación) tendrá signo positivo mientras que cátodo (reducción) tendrá signo negativo.

Teniendo en cuenta la información que proporciona el problema, podemos dibujar el siguiente esquema:



Este esquema intenta representar dos cubas electrolíticas, conectadas en serie. El hecho de que se encuentren conectadas en serie implica que la intensidad de corriente que circula por ambas cubas es la misma.

El problema nos plantea que analicemos qué sucede en el cátodo de la celda 2 (en el cual se deposita Cr(s) a partir de una solución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), por lo tanto escribamos las reacciones que ocurren en ambos cátodos:



No disponemos de información sobre el material del cual están hechos los electrodos, por lo que no tenemos suficiente información para suponer cuales son las reacciones que ocurren en los ánodos. De todos modos, veremos que no será necesario conocer dichas reacciones. Teniendo en cuenta que se trata de una electrólisis, podemos ver que, para la primera celda, se requiere 1 mol de electrones (n_e) para depositar 1 mol de Ag(s) (n_{Ag}), y relacionando los moles con la masa y Mr, llegamos a la siguiente expresión:

$$n_e = n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{rAg}}}$$

Aplicando el mismo razonamiento para la celda 2, vemos que:

$$n_e = 3n_{\text{Cr}}$$

Como se mencionó al principio del problema, las cubas electrolíticas se encuentran conectadas en serie y esto significa que la intensidad de corriente que circula por ambas cubas es la misma y por lo tanto, el número de electrones en ambas cubas es el mismo.

Teniendo en cuenta este razonamiento, planteamos la igualdad y resolvemos el problema numéricamente:

$$n_{\text{Cr}} = \frac{1}{3}n_{\text{Ag}} = \frac{1}{3} \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{rAg}}} = \frac{1}{3} \frac{0,50 \text{ g}}{107,87 \text{ g/mol}} = 1,55 \text{ mmol}$$

Problema 15

Una batería recargable de Níquel-Cadmio (Ni-Cd) está formada por un electrodo de cadmio en medio calalino y un electrodo de NiO(OH) sólido. Esta batería puede recargarse cuando se agota al entregársele trabajo eléctrico desde el exterior. Los potenciales de reducción de las cuplas (hemirreacciones) redox que participan en la batería, a 25°C, son:

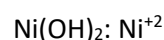
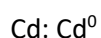
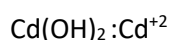
$$E^0(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}^0) = -0.809 \text{ V}$$

$$E^0(\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2) = 0.490 \text{ V}$$

Donde todos los compuestos se encuentran en estado sólido. Suponga que el electrolito de esta batería es una solución de pH 13.

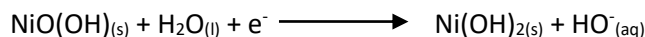
Resolución:

- a) Identifique el estado de oxidación de las especies involucradas. Escriba simbólicamente la celda galvánica y las reacciones electroquímicas espontáneas que ocurren durante el funcionamiento de la celda y las que ocurren durante la recarga de la misma. En ambos casos indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo y sus respectivos signos



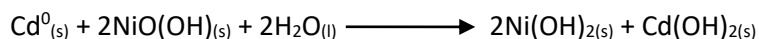
En todas las especies, O y H mantienen estados de oxidación -2 y +1, respectivamente.

Para escribir la pila, debemos escribir las reacciones de manera tal que la celda sea espontánea en las condiciones de estudio. Para ello, comenzamos por las hemirreacciones involucradas.

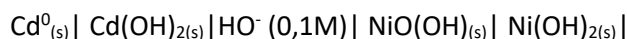


$$\Delta E^0 = E^0_{\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2} - E^0_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}} = 1,299 \text{ V}$$

La reacción neta es



Escrito simbólicamente:



Durante la descarga de la celda, tendremos un ánodo de Cd de polaridad negativa, un cátodo de NiO(OH) de polaridad positiva.

En el caso de la recarga de la celda ocurrirán las mismas reacciones en sentido inverso, con un cátodo de Cd negativo y un ánodo de NiO(OH) positivo.

- b) El voltaje de funcionamiento de una filmadora es de alrededor de 9.0 V. ¿Cuántas celdas de Ni-Cd deben conectarse en serie para lograr aproximadamente una batería con dicho voltaje?

Para saber cuántas celdas son necesarias para construir la batería, es necesario primero calcular el potencial de la celda. Planteando la ecuación de Nernst para la reacción global balanceada

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Si observamos la reacción global, podemos apreciar que no participan gases ni especies en solución, por lo tanto $Q=1$. De esta manera nos queda que $\Delta E = \Delta E^0$.

El número de celdas que serán necesarias para hacer funcionar la cámara entonces será:

$$n = \frac{9,0V}{1,299V} = 6,9$$

Se necesitan entonces 7 celdas para que la batería funcione (ya que tengo que tener un número entero de celdas).

- c) ¿Cuál es el trabajo eléctrico máximo que puede extraerse de una celda de Ni-Cd? ¿En qué condiciones de funcionamiento de la batería puede obtenerse este trabajo?

El trabajo eléctrico máximo reversible que puede obtenerse de una celda corresponde al ΔG :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -2 \cdot 96484,6 \text{ C/mol} \cdot 1,299 \text{ V} = 250,7 \text{ kJ/mol}$$

Para obtener este trabajo de la celda, sería necesario trabajar en condiciones reversibles: Corriente tendiendo a nula o resistencia que tiende a infinito.

- d) Una batería de Ni-Cd contiene 0,1 mol de los correspondientes reactivos. Si esta batería se considera agotada cuando el 80% del reactivo limitante se transforma en productos, ¿durante cuánto tiempo deberá circular una corriente 0,5 A para recuperar el 100% de los reactivos, es decir, para recargar completamente la batería?

Según el enunciado, disponemos de la misma cantidad de ambos reactivos. La pila se detendrá al consumir el 80% del reactivo limitante, que al observar la estequiometría de la reacción podemos identificar que es el NiO(OH) (es razonable asumir que el agua se encuentra en exceso). Si se consumió el 80% de 0,1mol, habrá que regenerar 0,08 mol de NiO(OH) .

Entonces, por la estequiometria de la hemirreacción van a tener que circular 0,08 mol de electrones. Entonces:

$$i \cdot t = n \cdot F \Rightarrow t = \frac{n \cdot F}{i} = \frac{0,08 \text{ mol} \cdot 96484,6 \text{ C/mol}}{0,5 \text{ A}} = 15438 \text{ seg}$$

$$t = 4,28 \text{ hs} = 4 \text{ hs } 17 \text{ min}$$