

# **TEMA VIII: ELECTROQUIMICA**

### 1.- Concepto De Oxidación- Reducción:

Llamamos *oxidación* a la pérdida de electrones por parte de un elemento, y *reducción* a la ganancia de electrones por parte de otro elemento.

Si un elemento gana electrones, es porque otro los pierde, por lo que no podemos hablar de reacciones de oxidación o de reacciones de reducción por separado, sino de reacciones de oxidación-Reducción, o mas bien de reacciones Red-Ox.

Por ejemplo: 
$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$
Reducción:  $Cu^{2+} \stackrel{+2e^{-}}{\rightarrow} Cu$ 

*Oxidante* es la sustancia capaz de oxidar a otra, es decir, capaz de captar los electrones que esa otra sustancia debe perder para oxidarse.

*Reductor* es la sustancia capaz de reducir a otra, es decir, capaz de ceder los electrones que esa otra sustancia debe ganar para reducirse.

- El Oxidante produce la oxidación del otro, pero él se reduce.
- El Reductor produce la reducción del otro, pero él se oxida.

$$Oxidante_1 + Reductor_2 \leftrightarrow Reductor_1 + Oxidante_2$$

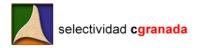
## 2.- Números de Oxida<mark>ción y</mark> normas de cálculo:

Se llama *número de oxidación* de un elemento dentro de un compuesto a la carga formal que se asigna al átomo en d<mark>ich</mark>o compuesto. Para conocer el N<sup>o</sup> de oxidación de un átomo en un compuesto, hemos de seguir las siguientes normas:

- $\checkmark$  El nº de oxidación de los elementos en estado libre (sin combinar) es cero. Li,  $H_2$ ,  $P_4$ ,  $S_8$ .
- $\checkmark$  El n° de oxidación del oxígeno en sus compuestos es usualmente -2,  $H_2O$ ,  $OCl_2$ , NO. Excepto en los peróxidos que tiene n° de oxidación -1:  $Na_2O_2$ ,  $H_2O_2$  y en el  $OF_2$  que tiene +2.
- ✓ El n° de oxidación del hidrógeno en sus compuestos es +1. H₂O, NH₃, y HCl, excepto en los hidruros metálicos que tiene n° de oxidación -1, LiH, CaH₂,..
- ✓ El nº de oxidación de los metales coincide con su valencia.
- ✓ El nº de oxidación de los halógenos en los haluros es -1.
- $\checkmark$  La suma de los nº de oxidación de todos los átomos en un compuesto es cero, de esta forma conocidos todos menos uno, podemos calcular el nº de oxidación de este átomo:

$$H_2SO_4$$
: 2(+2)+X+4(-2)=0  $\rightarrow$  X=6

- $\checkmark$  El n° de oxidación de los iones simples monoatómicos, es igual a la carga de ión:  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $O^{2^-}$ ,  $Na^+$ .
- ✓ La suma de los números de oxidación de todos los átomos en un ión complejo es igual a la carga del ión:  $NO_3^-$ : X-6=-1 → X=5



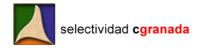
## Números de Oxidación de los distintos elementos

### Metales

ELEMENTO	SÍMBO	NUMEROS DE OXIDACIÓN
Litio	Li	1
Sodio	Na	1
Potasio	K	1
Rubidio	Rb	1
Cesio	Cs	1
Francio	Fr	1
Berilio	Ве	2
Magnesio	Mg	2
Calcio	Ca	2
Estroncio	Sr	2
Bario	Ва	2
Radio	Ra	2
Cinc	Zn	2
Cadmio	Cd	2
Cobre	Cu	1,2
Mercurio	Hg	1,2
Aluminio	Al	3
Oro	Au	1,3
Hierro	Fe	2 , 3
Cobalto	Со	2 , 3
Níquel	Ni	2 , 3
Estaño	Sn	2 , 4
Plomo	Pb	2 , 4
Platino	Pt	2 , 4
Iridio	Ir	2 , 4
Cromo	Cr	2,3,6
Manganeso	Mn	2,3,4,6,7

## No Metales

ELEMENTO	SÍMBOLO	NUMEROS DE OXIDACIÓN
Hidrógeno	н	-1,1
Fluor	F	- 1
Cloro	ci a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	-1,1,3,5,7
Bromo	Br	-1,1,3,5,7
Yodo	I ESSAADA entrée 7, terétage, av. Ha	-1,1,3,5,7
Oxigeno	O Tel: 037 20 12 21 & 037 20 47 43	- 2 , 2
Azufre	5 info@selectividad-cgranada.com	- 2 , 2 , 4 , 6
Selenio	Se	- 2 , 2 , 4 , 6
Telurio	Те	- 2 , 2 , 4 , 6
Nitrógeno	N	- 3 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5
Fósforo	P	- 3 , 1 , 3 , 5
Arsénio	As	- 3 , 3 , 5
Antimonio	Sb	- 3 , 3 , 5
Boro	В	- 3 , 3
Bismuto	Bi	- 3 , 3 , 5
Carbono	C	- 4 , 2 , 4
Silicio	Si	- 4 , 4



Ejercicio 1: Hallar el nº de oxidación del manganeso en el permanganato de potasio y del carbono en el carbonato de sodio.

#### 3.- Equivalente gramo:

Masa de oxidante (o reductor) igual a 1 mol, dividida por el nº de electrones que capta (o pierde) la molécula de dicho oxidante (o reductor) cuando se reduce (o oxida).

#### 4.- Peso Equivalente Red-Ox:

Se llama peso equivalente Red-OX ( $P_{eq}$ ) de un compuesto al cociente entre su peso molecular y el  $n^{\circ}$  de electrones que se transfiere por cada molécula del compuesto:

En el MnO<sub>4</sub>, 
$$P_{eq} = \frac{P_m}{5}$$

En el I: 
$$P_{eq} = \frac{P_{at}}{1}$$

## 5.- Ajuste de Reacciones Red-Ox:

El método del ión electrón es el mas usado para el ajuste de las reacciones Red-Ox. Para poder entender bien como se aplica debemos seguir un orden:

- Una vez planteada la reacción, tenemos que ver cual es la especie que se oxida y
  cual es la que se reduce. Esto lo podemos saber por los cambios producidos en los
  números de oxidación.
- Se escriben las semirreacciones del oxidante y reductor.
- Se ajusta por tanteo el número de átomos de las especies, excepto el oxígeno y el hidrógeno.
- El oxígeno se ajusta añadiendo  $H_2O$  en el miembro de la semirreacción que sea necesario.
- El ajuste del hidrógeno se efectúa dependiendo de si la reacción se produce en medio ácido, o medio básico.
  - $\rightarrow$  <u>En Medio ácido:</u> se adiciona el número apropiado de H<sup>+</sup> en el miembro de la reacción que se necesite.
  - $\rightarrow$  <u>En Medio básico</u>: en vez de añadir H<sup>+</sup> en el miembro de la reacción que se necesite, se añade H<sub>2</sub>O y se coloca<mark>n en el miembro opues</mark>to tantos OH<sup>-</sup> como H<sup>+</sup> se necesiten.

Résidence ESSAADA, entrée 7, 1er étage, Av. Hassan II, Rabat

- Se ajusta la carga de los dos miembros poniendo tantos electrones como sean necesarios en el miembro que corresponda.
- Se multiplica cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos.
- Se suman las dos semirreacciones y se anulan o simplifican las especies que se repiten en ambos miembros.
- Si existen especies que no intervienen, se ajustan por tanteo.

#### Ejemplo 1: Ajustar por el método del ión electrón la reacción siguiente: (Medio ácido)

$$KMnO_4 + HCI \rightarrow KCI + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

Como nos dan la reacción planteada, ponemos sobre cada uno de los átomos el número de oxidación para ver cual es el oxidante y cual el reductor

$$^{+1}$$
  $^{+7}$   $^{-2}$   $^{+1}$   $^{-1}$   $^{-1}$   $^{+1}$   $^{-1}$   $^{+2}$   $^{-1}$   $^{-1}$   $^{0}$   $^{+1}$   $^{-2}$ 

Vemos que los únicos elementos en los que cambia el número de oxidación son:

$$\stackrel{+7}{Mn} \rightarrow \stackrel{+2}{Mn} \quad \qquad \qquad \stackrel{-1}{Cl} \rightarrow \stackrel{0}{Cl}$$

Luego el permanganato se ha reducido porque ha ganado electrones para pasar a Mn²+, y por tanto es el oxidante. El Cl- se ha oxidado porque ha perdido electrones y por tanto es el reductor.

Hay que tener en cuenta que la reacción se produce en disolución acuosa y que las sales y el ácido están disociados, luego en realidad la reacción, considerando solo las especies que se oxidan y reducen, es:

$$MnO_4^- + Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2$$

Las dos semirreacciones son:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
 Semirreacción de Reducción  $2CI^- \rightarrow CI_2$  Semirreacción de Oxidación

c) En la primera semirreacción tenemos oxígeno a la izquierda, pero a la derecha no, por tanto como estamos en medio ácido, añadimos 4 H₂O, y como al añadir esto, introducimos 8 Hidrógenos, para igualarlo añadimos 8 H\* en el primer miembro, quedando:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

La semirreacción de oxidación se queda igual

d) Una vez ajustas las especies químicas, ajustamos las cargas. En el primer miembro de la semirreacción de reducción hay una carga negativa y 8 positivas, en el segundo miembro solo 2 positivas, por tanto, tenemos que añadir 5 e en el primero para igualar las cargas:

$$MnO_{4}^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_{2}O$$

Mientras que en la semirreacción de oxidación hay dos cargas negativas en el primer miembro y ninguna en el segundo, por tanto, tenemos que sumar 2e en este último para igualarlo:

$$2CI^- \rightarrow CI_2 + 2e^-$$

e) Como el número de electrones en las dos semirreacciones es distinto, lo igualamos multiplicando la primera por 2 y la segunda por 5, y después sumamos miembro a miembro:

$$2 \cdot \left( MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \to Mn^{2+} + 4H_2O \right) 5 \cdot \left( 2CI^- \to CI_2 + 2e^- \right)$$

$$5\cdot (2CI^{-} \to CI_{2} + 2e^{-})$$

$$2MnO_{4}^{-} + 16H^{+} + 10CI^{-} \to 2Mn^{2+} + 8H_{2}O + 5CI_{2}$$

En la reacción global, los electrones no se ponen por ser iguales en ambos miembros.

f) Se escribe la reacción en forma molecular:

$$2KMnO_4 + 16HCI \rightarrow 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

Los 16 HCl se ponen teniendo en cuenta que el HCl vendría dado por el número de H\* y Cl- que hay en la reacción iónica pero, al no ser igual se toma el mayor.

g) Como en la reacción anterior aparecen el en primer miembro potasio y Cl<sup>-</sup>, que no están en el segundo miembro, se suman en este segundo miembro como KCI. Luego la reacción global ajustada es:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2 + 2KCl$$



Ejemplo 2: Ajustar por el método del ión electrón la reacción siguiente: (Medio Básico)

$$CoCl_2 + KOH + KClO_2 \rightarrow Co_2O_3 + KCl + H_2O$$

a) Lo primero es ver en que elementos varía el número de oxidación:

$$\stackrel{+2}{Co} \stackrel{-1}{Cl} + \stackrel{+1}{K} \stackrel{-2+1}{OH} + \stackrel{+1}{K} \stackrel{+3}{Cl} \stackrel{-2}{O_2} \rightarrow \stackrel{+3}{Co_2} \stackrel{-2}{O_3} + \stackrel{+1}{K} \stackrel{-1}{Cl} + \stackrel{+1}{H_2} \stackrel{-2}{O}$$

Los elementos que cambian sor

 $\overset{+2}{Co} \rightarrow \overset{+3}{Co}$  El Co pierde electrones y se Oxida, luego será el reductor.

 $\overset{+3}{Cl} \rightarrow \overset{-1}{Cl}$  El Cl gana electrones y se reduce, por tanto es el oxidante.

La reacción iónica será

$$Co^{2+} + ClO_2^- \rightarrow Co_2O_3 + Cl^{-1}$$

b) Las dos semirreacciones son:

 $2Co^{2+} \rightarrow Co_2O_3$  Semirreacción de Oxidación  $ClO_2^- \rightarrow Cl^-$  Semirreacción de Reducción

c) Como la reacción es en medio básico, para ajustar el oxígeno en la semirreacción de oxidación, añadimos 3H₂O en el segundo miembro, de forma que en el primero tenemos que añadir 6 OH

$$2Co^{2+} + 6OH^{-} \rightarrow Co_{2}O_{3} + 3H_{2}O$$

En la semirreacción de reducción, para ajustar el O añadimos 2 H2O a la derecha, y para corregir el H, añadimos 4H⁺ a la izquierda.

$$4H^+ + ClO_2^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$$

d) Ajustamos la carga de la semirreacción de oxidación añadiendo 2 electrones al segundo miembro:

$$2Co^{2+} + 6OH^{-} \rightarrow Co_{2}O_{3} + 3H_{2}O + 2e^{-}$$

En la Semirreacción de reducción, para ajustar la carga, sumamos 4 e al primer miembro

En el primer miembro, tenemos que  $12OH^- + 4H^+ = 4H_2O + 8OH^-$ 

$$4H^+ + ClO_2^- + 4e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$$

e) Para igualar la carga, multiplicamos la primera por 2, y al sumarlas queda:

$$2 \cdot (2Co^{2+} + 6OH^{-} \rightarrow Co_{2}O_{3} + 3H_{2}O + 2e^{-})$$
$$4H^{+} + ClO_{2}^{-} + 4e^{-} \rightarrow Cl^{-} + 2H_{2}O$$

$$4H^{+} + ClO_{2}^{-} + 4e^{-} \rightarrow Cl^{-} + 2H_{2}O$$

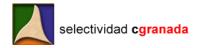
$$4Co^{2+} + 12OH^{-} + 4H^{+} + ClO_{2}^{-} \rightarrow 2Co_{2}O_{3} + 6H_{2}O + Cl^{-} + 2H_{2}O$$

Reduciendo el agua en los dos miembros nos queda

$$4Co^{2+} + 8OH^{-} + ClO_{2}^{-} \rightarrow 2Co_{2}O_{3} + 4H_{2}O + Cl^{-}$$

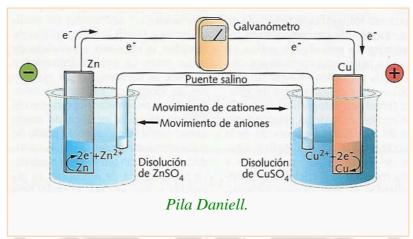
f) La reacción global en forma molecular ya ajustada:

$$4CoCl_2 + 8KOH + KClO_2 \rightarrow 2Co_2O_3 + 9KCl + 4H_2O$$



#### 6.- Pilas Galvánicas

Una Pila galvánica es un dispositivo que permite obtener energía eléctrica a partir de una reacción Redox espontánea. En ella los electrones se transfieren desde el agente reductor al oxidante.



Los Componentes de una pila son dos electrodos (ánodo (-) y cátodo (+)), un conductor externo (en el que normalmente hay un voltímetro) y un puente salino.

- Electrodo: Se compone de una lámina de metal sumergida en una disolución de una sal soluble del metal.
- Puente Salino: Es un tubo de vidrio que contiene una disolución concentrada de un electrolito inerte para la reacción redox de la pila, (normalmente KCI). Su misión es cerrar el circuito y mantener la neutralidad de la carga de las disoluciones.
- Voltimetro: Mide la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Esta diferencia de potencial es la fuerza electromotriz (FEM) de la pila.

Un electrodo actúa co<mark>mo cáto</mark>do y el otr<mark>o como ánodo. En cada ele</mark>ctrodo se produce una semirreacción.

Los electrones circulan del ánodo al cátodo a través del conductor externo.

Electrodo	Semirreaccion	Polaridad	
Ánodo	Oxidación	(-)	
Cátodo	Reducción	$\oplus$	
100		Dell'artino Harm	

En el ánodo:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$  (Oxidación)
En el cátodo:  $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{-}$  (Reducción)

Tel: 037 20 12 21 & 037 20 47 43

La reacción total, es la suma de ambas semirreacciones:  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ 

En el diagrama de una pila se indica primero el proceso de oxidación y a continuación, el sistema que mantiene la neutralidad de las disoluciones, que suele ser el puente salino, representado por una doble barra. Por último, se indica el proceso de reducción. Se debe señalar la fase de las sustancias que intervienen y la concentración molar de las disoluciones (o la presión si intervienen gases).

En la Pila de Daniel, por convenio, las concentraciones de  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , son de concentración 1M, y su diagrama en el siguiente:  $(-)Zn_{(S)}|Zn_{(ac)}^{2+}(1M)|Cu_{(ac)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu_{(S)}^{2+}(1M)|Cu$ 



#### 7.- Potencial estándar. Medida:

El potencial estándar de reducción de un electrodo ( $E^\circ$ ) es la diferencia de potencial medida en una pila formada por este electrodo y un electrodo de referencia, que es el electrodo del hidrógeno, ambos en condiciones estándar (1 atm. 25°C y concentración 1M). Su valor se expresa en voltios (V).

El Electrodo estándar del hidrógeno está formado por una lámina de platino que se encuentra dentro de un tubo de vidrio, sumergida en una disolución de ácido clorhídrico 1M a  $25^{\circ}C$ . Por el tubo se inyecta hidrógeno gas a presión de 1 atm. A este electrodo se le ha asignado el potencial estándar  $E^{\circ}=0V$ .

El electrodo estándar del hidrógeno puede actuar como ánodo o como cátodo.:

(-) Ánodo (Oxidación):	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$	E° = OV
(+) Cátodo (Reducción):	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}$	E° = OV

- Si el potencial estándar de reducción es negativo, el electrodo actúa como ánodo frente el hidrógeno (la sustancia se oxida).
- Si el potencial estándar de reducción es positivo, el electrodo actúa como cátodo frente al hidrógeno (la sustancia se reduce).

Algunos potenciales normales de reducción (25 °C)				
Sistema	Semirreacción	E° ( <i>V</i> )		
Li⁺ / Li	$Li^{+}1e^{-}\rightarrow Li$	-3,04		
K⁺ / K	$K^+ + 1 e^- \rightarrow K$	-2,92		
Ca²⁺ /Ca	$Ca^{2+}+2e^-\rightarrow Ca$	-2,87		
Na⁺ / Na	$Na^++1e^- \rightarrow Na$	-2,71		
Mg²⁺ / Mg	$Mg^{2+}+ 2 e^- \rightarrow Mg$	-2,37		
Al <sup>3+</sup> / Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66		
$Mn^{2+} / Mn$	$Mn^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Mn$	-1,18		
$Zn^{2+}/Zn$	$Zn^{2+}+2e^-\rightarrow Zn$	-0,76		
Cr³+ / Cr	$Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$	-0,74		
Fe <sup>2+</sup> / Fe	$Fe^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Fe$	-0,41		
Cd <sup>2+</sup> / Cd	$Cd^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cd$	-0,40		
Ni <sup>2+</sup> / Ni	$Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$	-0,25		
Sn²⁺ / Sn	$Sn^{2+} + 2 \ e^{-} \to Sn$	-0,14		
Pb <sup>2+</sup> / Pb	$Pb^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Pb$	-0,13		
$H^{+}/H_{2}$	$2 H^{+} + 2 e^{-} \rightarrow H_{2}$	0,00		
Bi <sup>3+</sup> /Bi	$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	0,20		
Cu <sup>2+</sup> / Cu	$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	0,34		
Cu⁺ / Cu	$Cu^+ + 1 e^- \rightarrow Cu$	0,52		
$I_2/I^-$	$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$	0,53		
$MnO_4^-/MnO_2$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,53		
Hg²⁺ / Hg	$Hg^{2+} + 2 e^- \rightarrow 2 Hg$	0,79		
Ag⁺ / Ag	$Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$	0,80		
Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>	$Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	1,07		
Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>	$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36		
Au <sup>3+</sup> / Au	$Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$	1,50		
$MnO_4^-/Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,51		



#### 8.- Uso de los potenciales del electrodo estándar:

Si dos reacciones parciales se combinan y se calcula el potencial global correspondiente, un valor positivo indica que la reacción se produce de forma directa (tal y como está escrita), pero si el valor es negativo se producirá la reacción inversa. El potencial de la pila viene dado por:

$$E_{pila}^o = E_{Derecha}^o - E_{Izquierda}^o = E_{Cátodo}^o - E_{Anodo}^o$$

En donde los subíndices izq y der representan, respectivamente a los electrodos de la derecha y de la izquierda, tal y como están indicados en el diagrama de la pila. El electrodo de la derecha será siempre el cátodo y el de la izquierda el ánodo.

Ejemplo 3 : ¿Podrá el cadmio reducir al Cu²+?

Escribimos las semirreacciones: Ánodo: Cu²+ + 2e⁻ → Cu E°= 0,337V

Ánodo:  $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$  E°= 0,337V Cátodo:  $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^{-}$  E°= -0,403V

Reacción total:  $Cd + Cu^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Cu$   $E^{\circ}_{Pila} = E^{\circ}_{catodo} - E^{\circ}_{Anodo} = 0,740V$ 

Como Eº Pila > 0, entonces el cadmio puede reducir al Cu2+.

#### 9.- Ecuación de Nerst:

Los potenciales normales, o potenciales estándar, se refieren a condiciones estándar de presión y temperatura (1atm, 298K) y a concentraciones 1 Molar. Cuando alguna de las condiciones es diferente de estas, se utiliza la ecuación de Nerst.

Para una reacción general  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  es:

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^{c} \cdot [D]^{d}}{[A]^{a} \cdot [B]^{b}} = E^{o} - 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^{c} \cdot [D]^{d}}{[A]^{a} \cdot [B]^{b}}$$

Donde E es el potencial en cualquier condición, E° el potencial estándar, R la constante de los gases perfectos, T la temperatura absoluta, n el número de electrones intercambiados, F el número de faraday = 96490 culombios y Q es el cociente de reacción (Expresión de la cte. Kc en cualquier momento).

A 298K: 
$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^{\circ} \cdot [D]^{d}}{[A]^{a} \cdot [B]^{b}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Résidence ESSAADA, entrée 7, 1er étage, Av. Hassan II, Rabat

En un proceso en equilibrio, el potencial E=0.

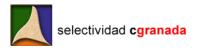
Ejemplo 4: Calcular la fem de la pila:  $Sn(s)|Sn^{2+}|Ag^+|Ag(s)$ , siendo  $[Sn^{2+}] = 0.01M$  y  $[Ag^+] = 0.01M$ 

Los potenciales normales de las semirreacciones tomados de la tabla de la página 7 son:

Anodo:  $Sn_{(s)} \to Sn^{2+} + 2e^{-}$  E° = +0,14 V

Pila:  $Sn_{(S)} + 2Ag^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2Ag_{(S)}$  E° = + 0,94 V

Aplicando la ecuación de Nerst:  $E = E^o - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Ag^+]^2} = 0,94 - \frac{0,059}{n} \log \frac{0,01}{0,01^2} = 0,999V$ 



#### 10.- Electrolísis:

Se llama electrolisis a la producción de una reacción redox no espontánea mediante el paso de corriente eléctrica a través de un electrolito.

#### Leyes de Faraday:

Relacionan las cantidades de sustancia que se depositan en los electrodos con la cantidad de corriente que se ha suministrado:

• La cantidad de electricidad necesaria para depositar un equivalente-gramo de cualquier elemento recibe el nombre de Faraday = 96490 C.

$$1F = q_{e^-} \cdot N_A$$

- La masa de distintas sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a los pesos equivalentes de las mismas. Dicho en otros términos; de todas las sustancias liberadas en los electrodos obtenemos el mismo número de equivalentes.
- La masa que se libera de cualquier sustancia es directamente proporcional a la cantidad de electricidad o lo que es lo mismo al producto I·t. (donde I es la intensidad y t el tiempo).

$$\frac{96490}{P_{eq}} = \frac{I \cdot t}{m}$$

$$\Rightarrow \qquad m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500}$$

<u>Ejemplo 5:</u> Hallar qué cantidad de sodio se puede obtener en una hora con una corriente de 10 A en la electrolisis del cloruro de Sodio fundido.

Para hallar la cantidad de sodio que se obtiene basta con sustituir en la expresión:  $m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500}$  los valores de peso equivalente del sodio, la intensidad y el tiempo.

Como peso equivalente del sodio en el proceso Na\* + e^-  $\rightarrow$  Na es igual a 23.  $P_{eq} = \frac{P_{at}}{n^{\circ}e^{-}} = \frac{23}{1} = 23$ , y una hora son 3600 segundos, sustituyendo obtenemos:

$$m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{23 \, gr \, / \, eq \, 1.4 \cdot 3600 \, seg}{96500} = 8,58 \, g$$

Luego en una hora se habrán obtenido 8,58 gramos de sodio.

### 11.- Ejercicios Resueltos

1. - Calcular la constante de equilibrio de la pila  $Sn(s)|Sn^{2+}|Ag^+|Ag(s)|$  Sabiendo que su fem es de 0,965V.

Aplicando la ecuación e Nerst 
$$E=E^{\sigma}-\frac{0.059}{n}\log Q$$
, como en el equilibrio el potencial es cero: 
$$\log K=\frac{n\cdot E^{\sigma}}{0.059}=\frac{2\cdot 0.965}{0.059}=32.71$$

Luego 
$$K = 5.12 \cdot 10^{32}$$



2.- El potencial normal de Fe³·/Fe²· es 0,77V. ¿Cómo se ve afectado este potencial cuando en una disolución la concentración de Fe³+ es doble que la de Fe²+?.

Como la semirreacción es:  $Fe^{3+} + 1e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ , si aplicamos la ecuación de Nerst:  $E = E^{0} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$ Como  $[Fe^{3+}] = 2[Fe^{2+}]$ , nos queda:

$$E = E^{o} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = E^{o} - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{2} = E^{o} + \frac{0,059}{1} \log 2 = 0,77 + 0,059 \cdot 0,30 = 0,787 V$$

3. - Calcular el potencial y la constante de equilibrio de la reacción:  $2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$  sabiendo que los potenciales normales de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  e  $I_2/I$  son 0,77V y 0,53V respectivamente.

Las dos semirreacciones son:

$$\begin{array}{lll} Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} & E^\circ{}_1 = 0.77 \ V & (\text{Multiplicamos por 2 para igualar cargas en ambas semirreacciones}) \\ 2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- & E^\circ{}_2 = -0.53 \ V \\ \hline 2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2 & E = 0.24 \ V \\ \end{array}$$

$$2Fe^{3+} + 2I^{-} \rightarrow 2Fe^{2+} + I_{2} = 0.24$$

Luego el potencial de la pila es 0,24 V

Para hallar la constante, como 
$$\log K = \frac{n \cdot E^{\circ}}{0.059} = \frac{2 \cdot 0.24}{0.059} = 8.13$$
   
 K=1,36·10<sup>8</sup>

4. - Una cuba electrolítica contiene 1000 cc de una disolución de sulfato de cobre (II). Se hace pasar una corriente de 2 amperios durante una hora, a<mark>l cabo de la cual</mark> se ha depositado completamente todo el cobre. ¿Cuál era la molaridad de la disolución inicial del sulfato de cobre (II)?.

Aplicando las leyes de Faraday tenemos:  $m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500}$ , sustituyendo los datos tenemos que:

$$m = \frac{\frac{63}{2} \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = 23,50 \, gr \, de \, Cu$$

Para hallar la molaridad, calculamos el número de moles:

$$n = \frac{m}{p_{at}} = \frac{23,50 \, g}{63 \, gr \, / \, mol} = 0,37 \, mol$$

Luego:

$$M = \frac{n}{V} = \frac{0.37 \, mol}{1/} = 0.37 \, mol / l = 0.37 \, M$$

5. - Dados los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$Ag^{+}+e^{-}
ightarrow Ag_{(s)}$$
  $\mathcal{E}_{1}^{+}=0,7991V$   $Agcl_{(s)}+e^{-}
ightarrow Ag_{(s)}+C^{\dagger}$   $\mathcal{E}_{1}^{-}=0,2225V$ 

Calcular el valor del producto de solubilidad del cloruro de plata.

Como los dos potenciales son de reducción tenemos que dar la vuelta a la primera reacción, con lo que cambiará el signo del potencial:

$$Ag_{(s)} \rightarrow Ag^{+} + e^{-} \qquad E^{\circ}_{1} = -0,7991V$$

$$Agcl_{(s)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)} + Cl^{-} \qquad E^{\circ}_{1} = 0,2225V$$

$$AgCl_{(s)} \rightarrow Ag^{+} + Cl^{-} \qquad E = -0,5766 V$$

Aplicando la ecuación de Nerst, la constante de equilibrio aquí coincide con la constante de solubilidad Ks, por tanto:

$$\log K = \frac{n \cdot E^{\circ}}{0.059} = \frac{1 \cdot -0.5766}{0.059} = -9.77$$