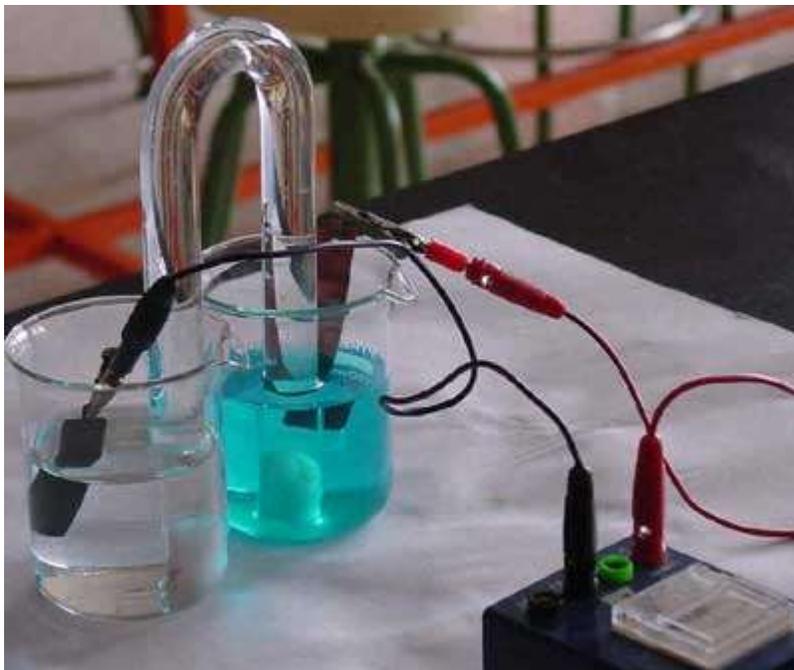




Caracas
Venezuela

Problemas de Electroquímica Elemental



Prof. Leopoldo Simoza L.

Caracas Venezuela

Contenido

INTRODUCCION.....	3
1.- Bases Teóricas.....	4
2.- Unidades.....	9
3.- Electrólisis.....	11
3.1.- Electrólisis del agua.....	13
3.2.- Primera Ley de Faraday:.....	14
3.3.- Segunda Ley De Faraday.....	14
4.- Celdas Galvánicas.....	23
6.- Representación de pilas.....	26
7.- Potenciales de Oxidación.....	31
8.- La Ecuación de Nernst.....	37

INTRODUCCION

Es un hecho conocido que las disoluciones iónicas son conductoras de la corriente eléctrica. Efectivamente, si se aplica una diferencia de potencial a dos electrodos introducidos en la disolución de un electrolito, los iones en ella que se mueven inicialmente al azar, adquieren un componente de velocidad en el sentido del electrodo de carga opuesta él. De esta manera se establece un flujo de iones en ambas direcciones lo que se traduce en capacidad para conducir la electricidad. Una vez que los iones alcanzan el electrodo de carga opuesta, tienden a descargarse, puesto que la disolución debe ser siempre, neutra. En el cátodo (electrodo de polaridad negativa), los cationes pierden total o parcialmente su carga al interactuar con los electrones que llegan allí, mientras que en el ánodo (electrodo de polaridad positiva), ocurre un fenómeno equivalente con los aniones, aunque debe mencionarse que el metal del electrodo pasa a la disolución en forma iónica, quedando en cada caso electrones en libertad que reestablecen la corriente eléctrica. Este tránsito de electricidad a través de la disolución iónica conduce, necesariamente, a una serie de procesos electroquímicos que se rigen por las leyes de Faraday.

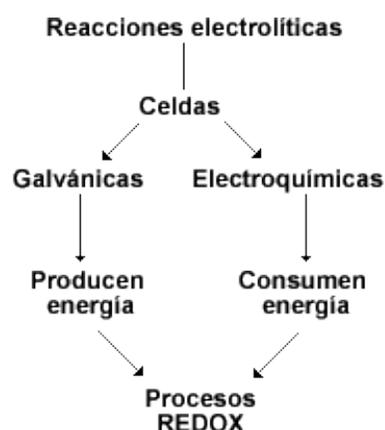
La velocidad de los iones y el número de estos en la disolución determinan la conductividad electrolítica de la misma. La intensidad de la corriente eléctrica que circula a través de la disolución, por su parte, depende de esta conductividad y de la diferencia de potencial aplicada a los electrodos y en general, suele ser menor a aquella calculada mediante la Ley de Ohm. La diferencia de potencial se utiliza en parte, para vencer la diferencia de potencial que se crea entre la disolución y cada electrodo en el paso de la electricidad, ya que al introducir un metal (e incluso, un no metal) en una disolución de sus iones, se origina simultáneamente, una diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución.

En virtud a lo anteriormente expuesto, existen tres clases de fenómenos electroquímicos a saber: la electrólisis, conductividad electrolítica y potenciales de electrodos y pilas galvánicas, que son los temas que trataremos de abarcar en el presente trabajo. Sin embargo, como una introducción a la electroquímica, los

aspectos cuantitativos de la misma que pueden interesarnos más en un curso elemental, son las unidades, la relación existente entre el cambio químico y la corriente eléctrica y la correspondencia entre la tendencia a producirse una reacción química y el voltaje.

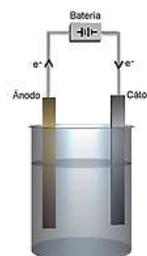
1.- Bases Teóricas

La electroquímica estudia los cambios químicos que producen una corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas. Es por ello, que el campo de la electroquímica ha sido dividido en dos grandes secciones. La primera de ellas es la Electrólisis, la cual se refiere a las reacciones químicas que se producen por acción de una corriente eléctrica. La otra sección se refiere a aquellas reacciones químicas que generan una corriente eléctrica.



Este proceso se lleva a cabo en una celda o pila galvánica.

Las “Celdas electroquímicas” son aquellas en las cuales la energía eléctrica que procede de una fuente externa, provoca reacciones químicas no espontáneas, dando lugar a un proceso denominado electrólisis. Las celdas electroquímicas constan de un recipiente para el material de reacción y dos electrodos sumergidos dentro de dicho material y conectados a una fuente de corriente directa.



Las Celdas voltaicas o galvánicas: son celdas electroquímicas en las cuales las reacciones espontáneas de óxido-reducción producen energía eléctrica. Las dos mitades de la reacción de óxido reducción, se encuentran separadas, por lo que la transferencia de electrones debe efectuarse a través de un circuito externo.

En todas las reacciones electroquímicas hay transferencia de electrones y por tanto, son reacciones de óxido reducción (redox).

Entre las teorías que permiten explicar el comportamiento de las soluciones electrolíticas tenemos, la “**Teoría de la Ionización de Arrhenius**”. Arrhenius propuso en 1887 la Teoría de la disociación electrolítica, la cual está basada en la idea de que los electrolitos se disocian en iones al ponerse en contacto con el agua.

Postulados de la Teoría de Arrhenius:

a) Los electrolitos al disolverse en el agua se disocian parcialmente en iones, los cuales son átomos o radicales con carga eléctrica.	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
b) El número de cargas eléctricas transportadas por cada ión es igual a su valencia y el número total de cargas de los cationes es igual al total de cargas de los iones, de allí que las soluciones electrolíticas sean eléctricamente neutras.	$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}^-$
c) La ionización es un proceso reversible y se establece un equilibrio, propio de cada electrolito, entre las moléculas no disociadas y los iones.	
d) Los iones deben ser considerados como especies químicas con sus propiedades características.	
e) Los poliacidos se ionizan en fases. Por ejemplo:	Primera fase: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ Segunda fase: $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{--} + \text{H}^+$

La electrolisis como proceso de Óxido – Reducción: Se tiene un recipiente o cuba electrolítica compuesta por dos electrodos inertes conectados a una fuente de corriente. Al colocar una solución electrolítica en el recipiente y hacer pasar una corriente eléctrica, los iones positivos de la solución se mueven hacia el cátodo (cationes) y los iones negativos hacia el ánodo (aniones). La reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo. De esta manera, todos los procesos electrolíticos implican reacciones de óxido-reducción o redox. Por ejemplo: en la electrolisis de una solución de cloruro de sodio, el número de oxidación del cloro pasa de -1 a 0 en el ánodo y en el cátodo el número de oxidación del sodio pasa de +1 a 0. Cuando se da la oxidación de manera simultánea se da la reducción.

Leyes de Faraday de la Electrólisis: Michael Faraday, formuló las leyes de la electrolisis en 1833:

Primera Ley de Faraday:

“La masa de un producto obtenido o de reactivo consumido durante la reacción en un electrodo, es proporcional a la cantidad de carga (corriente x tiempo) que ha pasado a través del circuito”.

Esta primera ley, permite calcular, la cantidad de electricidad (en coulombios o Faraday) para depositar un equivalente gramo de una sustancia.

La unidad eléctrica que se emplea en física es el coulomb (C). Un coulomb se define como la cantidad de carga que atraviesa un punto determinado cuando se hace pasar un ampere (A) de corriente durante un segundo.

Intensidad (A) = Coulombios = Amperios x segundos

Ejemplo: Calcular el equivalente electroquímico del ión férrico (Fe⁺⁺⁺)

$$\text{Equivalente químico} = \frac{\text{Masa atómica}}{\text{Valencia}} = \frac{56}{3} = 18,66 \text{ g/Equi-g}$$

El equivalente electroquímico es la masa transportada por un Coulomb:

$$\text{Equivalente electroquímico} = \frac{\text{equivalente químico}}{96.500} = \frac{18,66}{96.500} = 0,0001933 \text{ g/Equi-g} \times \text{c}$$

$$0,0001933 = 1,933 \times 10^{-4} \text{ g/Equi-g} \times \text{C.}$$

Ejemplo: Calcular el número de coulombs necesarios para depositar en el cátodo 30 g de plata, cuando se hace pasar una corriente de 3 amperios a través de una solución de AgNO_3 .

Cálculo del equivalente químico:

$$\text{Plata} = \frac{107,8}{1} = 107,8 \text{ g/Equi-g}$$

Si 96.500 coulombs depositan 107,8 g/Equi-g, 30 gramos de plata cuantos coulombs requiere.

Cálculo de la electricidad empleada:

$$\begin{array}{l} 96.500 \text{ c} \longrightarrow 107,8 \text{ g/Equi-g} \\ X \text{ -----} 30 \text{ g} \end{array}$$

$$C = \frac{30 \text{ g} \times 96.500 \text{ C}}{107,8 \text{ g/Equi-g}} = 26.855,2 \text{ c}$$

Segunda Ley de Faraday:

“Las masas de diferentes sustancias producidas por el paso de la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a sus equivalentes gramos”.

Esta ley permite calcular la masa de diferentes sustancias depositadas por la misma cantidad de electricidad. La cantidad de elemento depositado por un Faraday (96.500 c) se conoce como equivalente electroquímico.

Ejemplo: Calcule la cantidad de cobre que se depositará al hacer pasar una corriente de 100 Amperes durante 20 minutos por una solución de sulfato cúprico (CuSO_4). Peso atómico del Cu = 63,54 g.

Cálculo del Equivalente químico:	$\text{Equivalente químico} = \frac{\text{Masa atómica}}{\text{Valencia}}$ $\text{Equi-q del Cu}^{++} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ g/Equi-g}$
<p>Cálculo de la cantidad de electricidad empleada:</p> $Q = A \times t$ <p>$Q = 100 \text{ Amperes} \times 1.200 \text{ segundos} = 120.000 \text{ coulombios.}$</p>	
Cálculo de la cantidad de cobre depositado:	$\frac{96500 \text{ Coul} - 31,77 \text{ g/Eq-g}}{120000 \text{ Coul} - x} = \frac{120000 \text{ Coul} \times 31,77 \text{ g}}{96500 \text{ Coul}} = 39,51 \text{ g}$

Las dos leyes de Faraday se cumplen para los electrolitos tanto fundidos como en solución. Su validez no se altera por variaciones de temperatura, presión, naturaleza del solvente y del voltaje aplicado.

Aplicaciones tecnológicas de los procesos electroquímicos: Los procesos electroquímicos se emplean en la producción y purificación de diversos metales. También se utiliza en la galvanoplastia que se basa en procesos de electrolisis para recubrir un metal con otro. La galvanoplastia se aplica en joyería para recubrir con plata u oro diversas prendas y joyas; cucharas, tenedores, jarras y otros utensilios que son moldeados en metales de bajo costo para luego ser cubiertos por una delgada capa de un metal más atractivo y resistente a la corrosión, como el oro o la plata.

La galvanoplastia se utiliza también para proteger tuberías o tanques por lo cual se les denomina galvanizados, ya que están recubiertos con metales que evitan la

acción corrosiva del aire y el agua. La corrosión consiste en la oxidación del metal y es producto de reacciones de óxido reducción.

A continuación, profundizaremos en los cálculos asociados a las bases teóricas antes expuestas.

2.- Unidades

La unidad práctica de carga eléctrica es el “Coulomb”, cuya definición exacta es sumamente complicada. En este punto de nuestro curso, será suficiente con decir que el Coulomb es igual a $2,998 \times 10^9$ ues (unidades electrostáticas)

La “**unidad electrostática**” (“ues”), es la carga que colocada a 1 cm de distancia de otra idéntica en el vacío, la repele con una fuerza de una dina o 1 gramo centímetro por segundo al cuadrado.

1.- La carga de un electrón es $-1,609 \times 10^{-19}$ coulomb. ¿Cuál es la equivalencia en ues?

$$1 \text{ coulomb} = 2,998 \times 10^9 \text{ ues}$$

$$\begin{aligned} -1,609 \times 10^{-19} \text{ coulomb} &= (-1,609 \times 10^{-19} \text{ coulomb}) \times \left(2,998 \times 10^9 \frac{\text{ues}}{\text{coulomb}} \right) \\ &= -4,803 \times 10^{-10} \text{ ues} \end{aligned}$$

2.- La carga eléctrica (número de oxidación) del ión aluminio suele indicarse como +3. ¿Cuánto equivale esto en coulomb?

1 electrón, de carga $-1 = -1,609 \times 10^{-19}$ coulomb. Luego, el aluminio, Al^{+3} , tiene el triple de esta carga, pero con signo opuesto:

$$3 \times (+1,609 \times 10^{-19}) = 4,806 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$$

3.- ¿Cuál será en coulomb la carga del número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) de iones Na^+ ?

$$(6,02 \times 10^{23}) \times 1,609 \times 10^{-19} = 9,648 \times 10^4 \text{ coulomb}$$

La unidad práctica de intensidad de corriente eléctrica es el “**Amperio**”, que equivale a un flujo de 1 Coulomb por segundo en un punto dado. En oportunidades, se puede expresar el amperio como “coulomb x segundo”.

También debemos recordar que la intensidad de corriente multiplicada por la unidad de tiempo es igual a la carga ($Q = I \times t$) si se expresa la intensidad en Amperios (o coulomb/seg.) y el tiempo en segundos.

4.- Por un conductor pasa una corriente eléctrica de 1,8 A =Cuántos coulomb pasan por un punto dado en 1,36 min?

$$1,36 \text{ min} = 60 \frac{\text{seg}}{\text{min}} = 81,6 \text{ seg}$$

$$1,8 \text{ A} = 1,80 \frac{\text{Coulomb}}{\text{seg}}$$

Al pasar una corriente de 1,8 A durante 81,6 seg, la carga transportada será:

$$\left(1,8 \frac{\text{coulomb}}{\text{seg}}\right) \times (81,6 \text{ seg.}) = 147 \text{ coulombs}$$

5.- Dado que la carga de un electrón es $1,609 \times 10^{-19}$ coulombs ¿Qué intensidad de corriente pasará por un conductor en el que se transportan $1,27 \times 10^{18}$ electrones por minuto?

Calculamos los electrones transportados por segundo:

$$\left(1,27 \times 10^{18} \frac{\text{electrones}}{\text{min}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ min.}}{60 \text{ segs}}\right) = 2,12 \times 10^{16} \frac{\text{electrones}}{\text{seg}}$$

La carga transportada en un minuto:

$$2,12 \times 10^{16} \frac{\text{electrones}}{\text{seg}} \times 1,60 \times 10^{-19} \frac{\text{Coulombs}}{\text{seg}} = 3,39 \times 10^{-3} \text{ Amperios}$$

6.- Si en 1 hora pasan 0,068 moles de Al^{+3} por un punto dado. ¿Qué intensidad de corriente eléctrica pasa? **R: 5,47 A**

Aunque la unidad de carga más usual es el Coulomb, es mucho más conveniente,

en el área química, el empleo del Faraday, por razones que estudiaremos más adelante. Un Faraday corresponde a la carga de un mol de electrones y equivale a 96500 coulombs. En los cálculos electroquímicos es usual la transformación de unidades enunciadas en coulombs, amperios y segundos en Faradays.

7.- Si una fotocélula solar produce una corriente de 80 microamperios durante 100 días ¿Cuántos Faradays se han producido?

Transformamos las unidades de tiempo a segundos:

$$(100 \text{ días}) \times \left(24 \frac{\text{horas}}{\text{día}}\right) \times \left(60 \frac{\text{min}}{\text{hora}}\right) \times \left(60 \frac{\text{seg}}{\text{min}}\right) = 8,64 \times 10^6 \text{ seg}$$

Intensidad de corriente: $80 \mu\text{A} = 80 \times 10^{-6} \text{ A}$

$$Q = I \times t = \left(80 \times 10^{-6} \frac{\text{Coulomb}}{\text{seg}}\right) \times 8,64 \times 10^6 \text{ seg} = 691,2 \text{ coulombs}$$

Como 1 Faraday= 96500 Coulombs:

$$\frac{691,2 \text{ coulombs}}{96500 \frac{\text{Coulombs}}{\text{Faraday}}} = 7,16 \times 10^{-3} \text{ Faraday}$$

8.- Un conductor transporta $1,80 \times 10^{18}$ electrones por segundo. ¿Cuántos Faraday pueden acumularse en 1 hora con dicha corriente? La carga del electrón es $1,60 \times 10^{-19}$ Coulombs. **R: 0,0108 Faradays**

9.- A través de un tubo circula una corriente de iones cloruro, Cl^- , que transporta $6,09 \times 10^{-4}$ Faradays de carga negativa en 10 minutos. ¿Cuál es la velocidad de los iones Cl^- en iones/seg? **R: $6,11 \times 10^{25}$ iones/seg**

3.- Electrólisis.

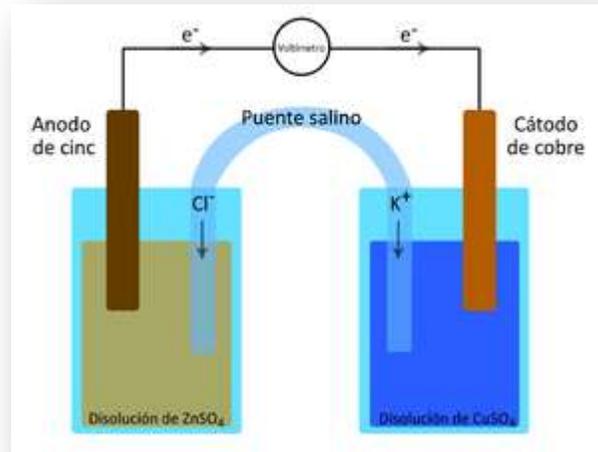
De acuerdo con su comportamiento frente al paso de la corriente eléctrica, las sustancias compuestas se clasifican como electrolitos y no electrolitos.

Las primeras conducen la electricidad descomponiéndose al mismo tiempo, en tanto que las segundas, no permiten la conducción eléctrica.

Este fenómeno de descomposición de una sustancia por efecto del paso de la electricidad se conoce con el nombre de electrólisis.

La electrólisis, por tanto, es el proceso que permite separar los elementos de un compuesto por medio de la electricidad. En ella ocurre la captura de electrones por los cationes en el cátodo o electrodo negativo (una reducción) y la liberación de electrones por los aniones en el ánodo o electrodo positivo (una oxidación).

La electrólisis consiste, entonces, en el proceso de descomposición de una sustancia en disolución, por efecto de la corriente eléctrica.



Los primeros estudios cuantitativos referentes a este fenómeno fueron realizados por Faraday, aunque fue descubierta accidentalmente en 1800, por William Nicholson, mientras estudiaba el funcionamiento de las baterías.

La electrólisis opera de la siguiente manera:

- Se aplica una corriente eléctrica continua a una disolución electrolítica mediante un par de electrodos conectados a una fuente de electricidad. El electrodo conectado al polo positivo se conoce con el nombre de ánodo, y el conectado al polo negativo, como cátodo.
- Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones negativos, o aniones, son atraídos y se desplazan hacia el ánodo (electrodo positivo), mientras que los iones positivos, o cationes, son atraídos y se desplazan hacia el cátodo (electrodo negativo).
- La manera más fácil de recordar toda esta terminología es asociarla al proceso que en él ocurre; es decir: en el ánodo se produce la oxidación (las dos palabras empiezan con vocales) y en el cátodo la reducción (las dos

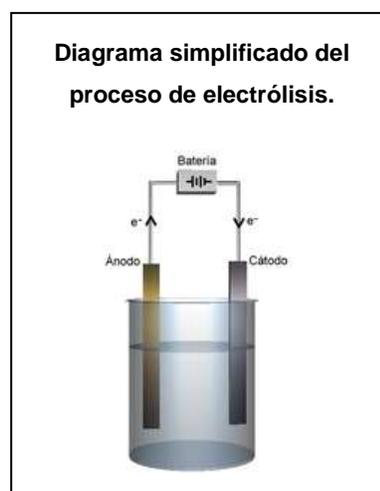
palabras comienzan con consonantes).

- La energía necesaria para separar a los iones e incrementar su concentración en los electrodos es aportada por la fuente de alimentación eléctrica.
- En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre estos y los iones, produciéndose nuevas sustancias. Los iones negativos o aniones ceden electrones al ánodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo (-).

En definitiva lo que ocurre es una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica se encarga de aportar la energía necesaria.

3.1.- Electrólisis del agua

Si el agua no es destilada, la electrólisis no sólo separa el oxígeno y el hidrógeno, sino los demás componentes que estén presentes como sales, metales y algunos otros minerales (lo que hace que el agua conduzca la electricidad no es el H_2O , sino los minerales contenidos en ella. Si el agua estuviera destilada y fuera 100 % pura, no tendría conductividad).



Es importante hacer varias consideraciones:

- Nunca deben unirse los electrodos, ya que la corriente eléctrica no va a conseguir el proceso y la batería se sobrecalentará y quemará.
- Debe utilizarse siempre corriente continua (energía de baterías o de adaptadores de corriente), nunca corriente alterna (energía del enchufe de la red).
- La electrólisis debe hacerse de tal manera que los dos gases desprendidos no entren en contacto, de lo contrario producirían una mezcla

peligrosamente explosiva (ya que el oxígeno y el hidrógeno resultantes se encuentran en proporción estequiométrica).

- Una manera de producir agua otra vez, es mediante la exposición a un catalizador. El más común es el calor; otro es el platino en forma de lana fina o polvo. El segundo caso debe hacerse con mucho cuidado, incorporando cantidades pequeñas de hidrógeno en presencia de oxígeno y el catalizador, de manera que el hidrógeno se queme suavemente, produciendo una llama tenue.

Como se mencionó anteriormente, Faraday formuló dos Leyes que llevan su nombre y que se enuncian, simplificadaamente, a continuación:

3.2.- Primera Ley de Faraday:

“La masa de sustancia descompuesta por efecto del paso de la electricidad, es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución”.

3.3.- Segunda Ley De Faraday

“Cuando la misma cantidad de electricidad pasa a través de varios electrolitos colocados en serie, las masas de cada una de las sustancias que se libera, son proporcionales a sus equivalentes químicos”.

Cuando una sustancia se descompone por efecto de la electricidad, se suceden simultáneamente dos reacciones: una en el ánodo (polo positivo) y otra en el cátodo (polo negativo). Las sustancias que se originan sobre los electrodos reciben el nombre de “**Productos Primarios**” de la electrólisis. Sin embargo, otras sustancias pueden formarse circunstancialmente y se les llama “**Productos Secundarios**” de la electrólisis.

Aunque ya hemos hablado sobre las unidades que se emplean en los cálculos electrolíticos, vamos a reiterar sus conceptos:

- .- **Amperio:** Unidad de intensidad eléctrica. Se define como la corriente que deposita 1,1180 mg de plata (Ag) cuando la corriente pasa durante 1 segundo a

través de una solución de nitrato de plata.

.- **Coulombio**: Unidad de carga eléctrica y se define como la cantidad de carga que atraviesa durante un segundo, una sección de un conductor en el cual circula una corriente de un amperio. Un Coulombio deposita 1,1180 mg de plata, por lo que **1 Amper = 1 coulomb/seg**

Recordemos la ecuación:

$$Q = I \times t$$

$$\text{Dónde: } \begin{cases} Q = \text{Cantidad de energía en Coulombs.} \\ I = \text{Intensidad de la corriente eléctrica.} \\ t = \text{tiempo en segundos.} \end{cases}$$

El Faraday también es una unidad de carga eléctrica y se define como la cantidad de energía necesaria para depositar 1 equivalente gramo de cualquier elemento o su equivalente en litros, en condiciones normales.

$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ Coulombs}$$

10.- Calcular el equivalente electroquímico del cobre en el sulfato cúprico (CuSO_4).
(Peso atómico del Cu = 63,5)

El sulfato cúprico contiene Cu^{+2}

$$P. \text{equivalente} = \frac{P. \text{atómico}}{\text{valencia}} = \frac{63,5}{2} = 31,75 \text{ g}$$

96500 Coulombs son transportados por 1 eq-g de cobre (31,75 g)

$$96500 \text{ coulomb} - 31,75 \text{ g}$$

$$1 \text{ coulomb} - X$$

$$\frac{31,75 \text{ g}}{96500 \text{ coulombs}} \times 1 \text{ coulomb} = 0,00033 \text{ g}$$

$$1 \text{ Equiv} - \text{electroquímico de } \text{Cu}^{+2} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ g}$$

11.- Determine el equivalente electroquímico del hierro cuando actúa como ión Férrico (Fe^{+3}). P. at Fe = 56

$$\frac{56}{3} = 18,67$$

$$\frac{18,67 \text{ g}}{96500 \text{ Coulombs}} = 1,93 \times 10^{-4} \text{ g}$$

12.- Determine el equivalente electroquímico del cobre en el cloruro cuproso.
P. at Cu= 63,5

Ión Cuproso: Cu^{+1}

$$\frac{63,5}{1} = 63,5$$

$$\frac{63,5}{96500} = 6,58 \times 10^{-4} \text{ g}$$

13.- ¿Cuántos gramos de cobre se depositarán en el cátodo al hacer circular 2400 Coulombs a través de una solución de Sulfato cúprico sabiendo que el peso atómico del cobre es 63,5?



$$\frac{63,5 \text{ g}}{2} = 31,75 \text{ g}$$

$$96500 \text{ coulomb} - 31,75 \text{ g}$$

$$2400 \text{ coulombs} - X$$

$$X = 0,79 \text{ g}$$

14.- Calcular la cantidad de plata depositada en el cátodo cuando 8000 coulombios pasan a través de una solución de nitrato de plata. P.at Ag= 108

Eq. Electroquímico de la plata (Ag^{+})=108 g

$$\frac{108 \text{ g} \times 8000 \text{ Coulombs}}{96500 \text{ Coulombs}} = 8,95 \text{ g}$$

- 15.- Se hacen pasar 25000 Coulombs a través de una solución de sulfato Niqueloso. Calcule la cantidad de níquel que se depositará en el cátodo.
P. atómico Ni = 58,7

Sulfato Niqueloso, $\text{NiSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ni}^{+2} + \text{SO}_4^-$

$$\frac{58,7 \text{ g}}{2} = 29,35 \text{ g}$$

$$\frac{96500 \text{ coulombs} - 29,35 \text{ g}}{25000 \text{ Coulombs} - X}$$

$$\frac{25000 \text{ Coul} \times 29,35 \text{ g}}{96500} = 7,6 \text{ g}$$

- 16.- Se hace pasar una corriente eléctrica de 15500 Coulombs a través de una solución de cloruro de magnesio. ¿Qué cantidad de magnesio se obtiene en el cátodo? P at. Mg = 24. **R: 1,92 g**
- 17.- ¿Cuántos gramos de hierro se obtienen de la electrólisis de una solución de cloruro ferroso al paso de una corriente eléctrica de 148500 Coulombs? P. atómico de hierro = 56 **R: 43 g**
- 18.- Se disuelven 10 g de sulfato cúprico en 500 cc de agua y por esta solución se hacen pasar 9500 coulombs. ¿Qué cantidad de cobre se deposita en el cátodo? P.at Cu = 63,5 **R: 3,12 g**
- 19.- En una solución de nitrato de plata se hace pasar, durante 5 minutos, una corriente de 10 Amperios. ¿Qué cantidad de plata se obtiene? P. at Ag: 107,8

$$Q = I \times t \Rightarrow Q = 10 \text{ A} \times 5 \text{ min} \times 60 \text{ seg/min} = 3000 \text{ Coulombs}$$

$$\frac{107,8 \text{ g}}{1} = 107,8 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r} 96500 \text{ Coulombs} \text{ --- } 107,8\text{g} \\ 3000\text{Coulombs} \text{ --- } X \end{array}$$

$$\frac{3000 \text{ Coulombs} \times 107,8}{96500 \text{ Coulombs}} = 3,35 \text{ g}$$

20.- Por una solución de cloruro de cinc se hace pasar una corriente eléctrica de 6 A durante 20 minutos y 30 segundos. Calcule la cantidad de cinc precipitado. P. at Zn = 65 **R: 2,48 g**

21.- Durante 1 h, 55 min, 15 seg, se hace pasar una corriente eléctrica de 15 A a través de una solución acuosa de sulfato cúprico. Determine la cantidad de cobre depositada en el cátodo. P. at Cu: 63,5 **R: 34,12 g**

22.- ¿Cuántos cc de hidrógeno a PTN, se desprenderán al hacer pasar una corriente eléctrica de 5 A durante 25 minutos, a través de agua acidulada?

$$Q = I \times t \Rightarrow Q = 5 \text{ A} \times 25 \text{ min} \times \frac{60 \text{ seg}}{\text{min}} = 7500 \text{ A}$$

$$\text{H}_2 = 1 \text{ eq.-g}$$

$$\begin{array}{r} 96500 \text{ Coulomb} \text{ --- } 1 \text{ eq.-g} \\ 7500 \text{ Coulombs} \text{ --- } X \end{array}$$

$$X = 0,0777 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r} 2,016 \text{ g} \text{ --- } 22,4 \text{ lt} \\ 0,0777 \text{ g} \text{ --- } X \end{array}$$

$$X = 0,86 \text{ lt} = 863,6 \text{ cc H}_2$$

23.- Cuando se electroliza una disolución acuosa de cloruro de sodio ¿Cuántos Faradays hacen falta en el ánodo para producir 0,15 moles de cloro gaseoso?

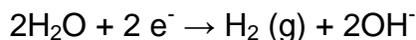
En la semi-reacción:



Vemos que en el ánodo se forma un mol de Cl_2 por cada dos moles de Cl^- con entrega al electrodo de dos Faradays por lo que puede decirse que obtenemos 1 mol de Cl_2 por cada 2 Faradays transportados, luego:

$$(0,015 \text{ moles } \text{Cl}_2) \times \left(\frac{2 \text{ Faradays}}{1 \text{ mol } \text{Cl}_2} \right) = 0,030 \text{ Faradays}$$

24.- Al electrolizar una solución acuosa de NaCl ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente de 0,010 A para producir 0,015 moles de H_2 en el cátodo?



En la semireacción se puede observar que por cada dos Faradays consumidos se libera un mol de H_2 .

$$(0,015 \text{ moles } \text{H}_2) \times \left(\frac{2 \text{ Faradays}}{\text{mol } \text{H}_2} \right) = 0,030 \text{ Faradays}$$

$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ Coulombs}$$

$$(0,030 \text{ Faradays}) \times \left(\frac{96500 \text{ Coulombs}}{\text{Faraday}} \right) = 2895 \text{ Coulombs}$$

Si la corriente es de 0,010 A (0,010 coulombs/seg) para obtener 2895 Coulombs:

$$\frac{2895 \text{ Coulombs}}{0,010 \text{ Coulombs/seg}} = 2,9 \times 10^5 \text{ segs}$$

25.- ¿Cuántos gramos de Cinc metal puede depositarse en el cátodo al electrolizar cloruro de cinc fundido si se hace pasar una corriente de 0,010 A por 1 hora?
P. at Zn: 65,37



$$0,010 A = \left(\frac{0,010 \text{ Coulombs}}{\text{seg}} \right) \times \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}} \right) \times \left(\frac{60 \text{ seg}}{\text{min}} \right) \times 1 \text{ hora} = 36 \text{ Coulombs}$$

Un Faraday equivale a 96500 Coulombs, por lo que 36 Coulombs son:

$$\frac{36 \text{ Coulombs}}{96500 \frac{\text{Coulombs}}{\text{Faraday}}} = 3,73 \times 10^{-4} \text{ Faradays}$$

De la semireacción sabemos:

$$(3,73 \times 10^{-4} \text{ Faradays}) \times \left(\frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ Faradays}} \right) = 1,86 \times 10^{-4} \text{ moles Zn}$$

Un mol de Zn pesa 65,37 g:

$$(1,86 \times 10^{-4} \text{ moles}) \times \left(\frac{65,37 \text{ g Zn}}{\text{mol}} \right) = 0,012 \text{ g Zn}$$

26.- Una forma muy sencilla de determinar la carga transportada a través de una célula electrolítica consiste en conectar en serie con la misma, otra que contiene Nitrato de plata. (Conectar en serie significa, unir las dos células de manera que el cátodo de una esté conectado con el ánodo de la otra. El resultado es que toda la corriente que pasa a través de una de las células tiene que pasar través de la otra). Supóngase que tenemos una célula de nitrato de plata conectada en serie con otra que contiene cloruro de sodio, ambas en disoluciones acuosas. Si en la primera célula se depositan 0,0198 g de Plata ¿Cuántos moles de Hidrógeno se producirán en el cátodo de la segunda? P. at Ag: 107,87

En la primera célula:

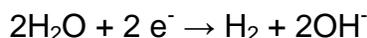


Observamos que se deposita 1 mol de plata por cada Faraday transportado, luego:

$$0,0198 \text{ g Ag} = \frac{0,0198 \text{ g}}{107,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,84 \times 10^{-4} \text{ moles de Ag}$$

$$\left(\frac{1 \text{ Faraday}}{\text{mol de Ag}}\right) \times 1,84 \times 10^{-4} \text{ moles Ag} = 1,84 \times 10^{-4} \text{ Faraday}$$

En la segunda célula tenemos:



Por cada dos Faradays transportados se produce 1 mol de H_2 , luego:

$$(1,84 \times 10^{-4} \text{ Faraday}) \times \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ Faradays}}\right) = 9,18 \times 10^{-5} \text{ moles H}_2$$

27.- En un electrodo se verifica la siguiente semireacción: $\text{Al}^{+3} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$
 ¿Cuántos gramos de Aluminio pueden obtenerse al paso de 0,69 Faradays? **R: 6,2 g**

28.- En un electrodo tiene lugar la siguiente semireacción: $\text{Fe}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$.
 ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente de 0,0205 A por dicho electrodo a fin de obtener 6,93 g de hierro?
R: 1,17 x 10⁶ seg.

29.- Suponer que en un ánodo tiene lugar la semireacción:

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$. Observamos que a 743 Torr y 25 °C se forman 36,5 cc de oxígeno húmedo. ¿Cuántos moles de H^+ se han formado en el ánodo?
 $P_{\text{vap agua } 25^\circ\text{C}} = 23,8 \text{ mm Hg}$

La presión de vapor de agua a esa temperatura es 23,8 Torr, luego, la presión que ejerce el oxígeno será: 743 Torr – 23,8 Torr = 719,2 Torr.

Transformamos a atmósferas: 719/760 = 0,94 atms

$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{0,94 \text{ atm} \times 0,0365 \text{ lt}}{0,083 \frac{\text{lt} \times \text{atm}}{^\circ\text{K} \times \text{mol}} \times 298 \text{ }^\circ\text{K}} =$$

$$1,41 \times 10^{-3} \text{ moles de O}_2$$

En la semireacción: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$, se forman 4 moles de H^+ por mol de O_2 . Es decir, que si se formaron $1,41 \times 10^{-3}$ moles de O_2 , se habrán formado: $(4 \times 1,41 \times 10^{-3}) = 5,68 \times 10^{-3}$ moles de H^+

30.- Suponer que en un cátodo tiene lugar la reacción: $2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$. Si por la célula pasa una corriente de 0,010 A durante 18,6 seg ¿cuántos moles de OH^- se formarán en el cátodo?

R: $1,93 \times 10^{-6}$ moles

31.- Cuando se hidroliza en condiciones apropiadas una disolución acuosa de AgNO_3 , la reacción anódica es: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, mientras que la catódica es: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$. En esta electrólisis observamos que en el cátodo se depositan 23,8 mg de plata. ¿Cuántos cc de oxígeno, en condiciones normales, se formarán en el ánodo?

R: 4,95 cc

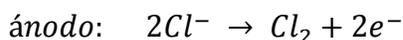
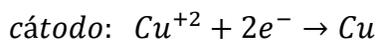
32.- Calcular la intensidad de corriente eléctrica necesaria para descomponer 18 g de cloruro cúprico en disolución acuosa en 50 minutos.

La fórmula del cloruro cúprico es: CuCl_2

Peso Formula:

$$PF \text{ CuCl}_2 \begin{cases} \text{Cu: } 1 \times 63,54 = 63,54 \text{ g} \\ \text{Cl: } 2 \times 35,5 = 71,00 \text{ g} \\ \text{Total: } 124,54 \text{ g/mol} \end{cases}$$

Reacciones:



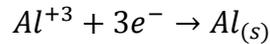
Un mol de CuCl_2 requiere 2 Faradays para su descomposición, luego:

$$18 \text{ g CuCl}_2 \times \frac{1 \text{ mol}}{124,54 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ Faraday}}{\text{mol}} \times \frac{96500 \text{ Coulombs}}{\text{Faraday}} = 27894,7 \text{ Coulombs}$$

$$\frac{27894,7 \text{ Coulombs}}{50 \text{ min} \times \frac{60 \text{ seg}}{\text{min}}} = 9,3 \frac{\text{Coulombs}}{\text{seg}} = 9,3 \text{ Amper}$$

33.- Calcular la cantidad de aluminio que puede obtenerse en 1 día, de 50 cubas

de electrólisis de una mezcla en fusión de óxido de aluminio y criolita, si cada cuba funciona con una intensidad de 10000 Amper y el rendimiento catódico de corriente es del 80 %. Pat Al: 26,97



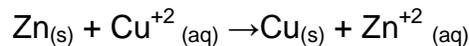
$$50 \text{ cubas} \times \frac{10000 \text{ A}}{\text{Cuba}} \times \frac{80 \text{ Amp útiles}}{100 \text{ Amp totales}} \times \frac{1 \text{ Coulomb}}{\text{Amp} \times \text{seg}} \times \frac{86400 \text{ seg}}{\text{dia}} =$$

$$3,456 \times 10^{10} \frac{\text{Coulombs}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ Faraday}}{96500 \text{ Coulombs}} \times \frac{1 \text{ at} - \text{g}}{3 \text{ Faraday}} \times \frac{26,97 \text{ g Al}}{\text{at} - \text{g}} =$$

$$3,222 \times 10^6 \text{ g} \frac{\text{Al}}{\text{día}} = 3220 \text{ Kg} \frac{\text{Al}}{\text{día}}$$

4.- Celdas Galvánicas.

Si se sumerge una lámina de Zn en una disolución que contenga iones Cu^{+2} , tiene lugar la siguiente reacción redox:



en la que la transferencia de electrones transcurre de manera directa desde el Zn a los iones Cu^{+2} . Como no hay flujo neto de carga en una determinada dirección de la reacción anterior no se genera corriente eléctrica alguna.

Sin embargo existe un camino para llevar a cabo la misma reacción convirtiendo la transferencia de electrones en una corriente eléctrica aprovechable. Esto puede llevarse a cabo mediante la utilización de los dispositivos de la figura 1.

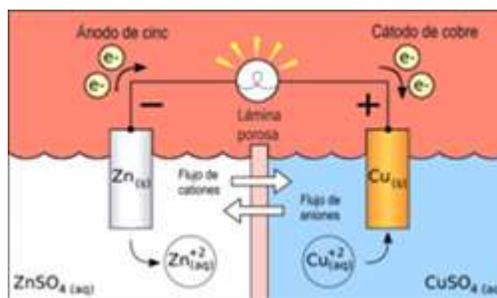
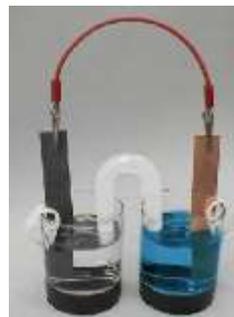
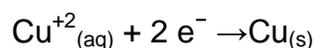
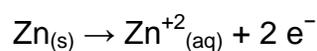


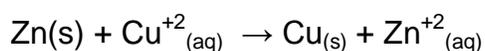
Fig 1: Pila "Daniell"



En el dispositivo de la figura, se tiene, a la izquierda, una disolución de ZnSO_4 1M en la que se sumerge una lámina de Zn. Esta combinación metal-disolución se denomina electrodo. A la derecha hay otro electrodo formado por una disolución de CuSO_4 1M y una lámina de Cu. Ambas disoluciones están separadas por un tabique poroso. Si se unen las láminas de Zn y Cu mediante un hilo conductor, el amperímetro A señala el paso de electrones de la lámina de Zn a la lámina de Cu, es decir, hay una circulación de corriente eléctrica a través del conductor exterior. Esto puede explicarse fácilmente si se admite que en los dos electrodos ocurren simultáneamente las semirreacciones:



Siendo la reacción global la suma de ambas



En el electrodo de Zn tiene lugar una oxidación y en el electrodo de Cu una reducción. Los electrones puestos en juego no se transfieren directamente del Zn al Cu^{2+} , sino que lo hacen a través del hilo conductor dando lugar a una corriente eléctrica.

La función del tabique poroso es doble. Por una parte impide la mezcla de ambas disoluciones, evitando así que la transferencia de electrones tenga lugar de manera directa. Por otra parte mantiene la neutralidad eléctrica. La oxidación del electrodo de Zn produce un aumento de la concentración de iones Zn^{+2} , con el cual la disolución de la izquierda queda cargada positivamente y se crea un campo eléctrico, el sentido del mismo va de la disolución a la lámina de Zn, frenando la tendencia a que pasen nuevos iones Zn^{+2} a la disolución. Por el contrario, en el electrodo de Cu ocurre lo contrario, ya que al disminuir la concentración de iones Cu^{+2} la disolución queda cargada negativamente y se crea un campo eléctrico, de sentido de la lámina de Cu a la disolución, lo cual se opone a que nuevos iones Cu^{+2} se depositen sobre la lámina de Cu. Los efectos anteriores se anulan si el anión de las sales (en este caso el sulfato) puede circular a través del tabique

poroso desde la disolución de Cu^{+2} a la disolución de Zn^{+2} , de forma que ambas permanezcan eléctricamente neutras.

En el dispositivo de la fig. 2 las dos disoluciones están unidas por un puente salino, que contiene una disolución de un electrolito muy conductor, como por ejemplo, KCl o NaNO_3 . En este caso son los iones de la sal del puente salino los que preservan la neutralidad eléctrica de ambas disoluciones. El catión de la sal se dirige hacia la disolución de iones Cu^{+2} y el anión hacia la disolución de iones Zn^{+2} , tal como se ve en la fig. 3.

Los dispositivos anteriores, que permiten la conversión de energía química en energía eléctrica, reciben el nombre de pilas o celdas galvánicas. La explicada en este apartado es la pila Daniell.

El electrodo donde tiene lugar a semirreacción de oxidación recibe el nombre de ánodo (del griego ánodos, camino ascendente) y se le asigna polaridad negativa. El electrodo donde

tiene lugar a semirreacción de reducción se denomina cátodo (del griego káthodos, camino descendente) y se le asigna polaridad positiva. La polaridad de los electrodos se determina experimentalmente mediante un galvanómetro, que indica la dirección de flujo de los electrones. En una pila los electrones circulan del ánodo al cátodo (o del polo negativo al polo positivo) a través del hilo conductor del circuito externo.

Dicho flujo de electrones tiene lugar debido a que entre los electrodos de la pila se establece una diferencia de potencial eléctrico.

Se denomina fuerza electromotriz (f.e.m.) de la pila al valor máximo de esta diferencia de potencial cuando la intensidad de corriente es cero; se simboliza por E_{pila} .

Hay dos métodos para determinar el valor máximo de E_{pila} :

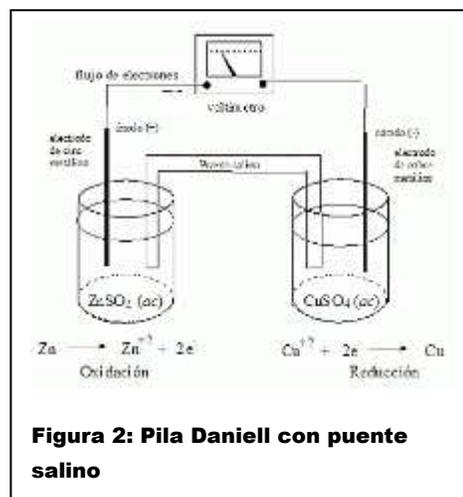
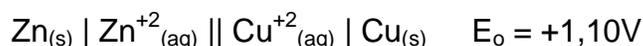


Figura 2: Pila Daniell con puente salino

1. Utilizar un voltímetro de transistores. Este instrumento es un dispositivo que mide diferencias de potencial tomando una cantidad muy pequeña de corriente.
2. Utilizar un dispositivo potenciométrico.

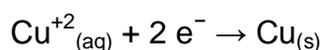
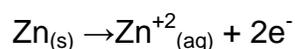
6.- Representación de pilas.

A efectos prácticos, en lugar de dibujar un diagrama completo de una pila es conveniente utilizar una notación simplificada, para especificar los procesos que tienen lugar en dicha pila. Por ejemplo, la pila Daniell se representa por:

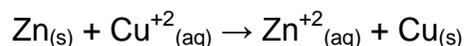


Analicemos esta notación:

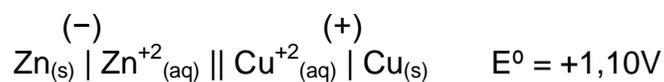
- 1) Las líneas verticales simples indican una separación de fases. La doble línea vertical representa un tabique poroso o un puente salino.
- 2) El electrodo de la izquierda es el ánodo y por lo tanto la semirreacción asociada con él se escribe como una oxidación. El electrodo de la derecha es el cátodo y la semirreacción asociada con él se escribe como una reducción. En nuestro ejemplo:



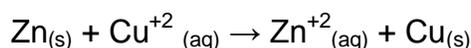
La reacción de la pila se obtiene como suma de las anteriores:



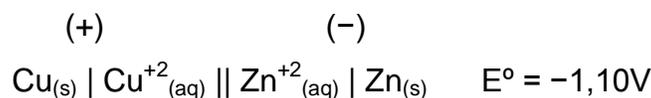
- 3) A la f.e.m. medida se le asigna el signo correspondiente a la polaridad real del electrodo situado a la derecha. El flujo de electrones a través del circuito externo va de izquierda a la derecha, por lo tanto, el electrodo de cobre es el positivo.
- 4) Si las concentraciones de Zn^{+2} y de Cu^{+2} corresponden a los estados normales (1M) se pone un superíndice a la E_{pila} , así E^0_{pila} . La polaridad del electrodo de Cu es (+) y por lo tanto la f.e.m. es +1,10V



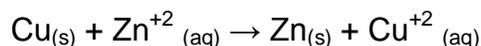
5) Si la f.e.m. de la pila es positiva significa que la reacción tiene lugar espontáneamente tal como está escrita. Veremos que este criterio de signos está íntimamente relacionado con el criterio termodinámico de espontaneidad. En nuestro ejemplo, E° es positivo, luego la reacción espontánea es:



La notación



corresponde a la reacción



que no es espontánea.

El signo menos (-) de la f.e.m. indica que el flujo de electrones tiene lugar de forma espontánea de derecha a izquierda, es decir, del Zn al Cu contrariamente a como está escrita la reacción anterior.

34.- Se dispone de una celda galvánica en la que la reacción anódica es: $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e^{-}$. ¿Cuántos Faradays se obtendrán si se consume 1 g de cinc en dicha reacción? P. at Zn = 65,37 g/mol

La semireacción indica que se generan dos moles de electrones (2 Faradays) por cada mol de Zn consumido.

$$1 \text{ g Zn} = \frac{1 \text{ g}}{65,37 \text{ g/mol}} = 0,0153 \text{ moles}$$

Si un mol de Zn produce 2 Faradays, 0,0153 moles producirán:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Zn} - 2 \text{ Faradays} \\ 0,0153 \text{ moles} - \quad x \end{array}$$

$$(0,0153 \text{ moles}) \times \left(\frac{2 \text{ Faradays}}{1 \text{ mol Zn}} \right) = 0,0306 \text{ Faradays}$$

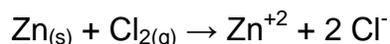
35.- En una celda galvánica tiene lugar la siguiente reacción catódica: $\text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$. Si en esta reacción se consume 1 g de cloro, ¿cuántos Faradays entrarán en la celda? P. at Cl = 35,453 g/mol

Una molécula de Cloro gas está constituida por dos átomos, luego, 1 mol de Cl_2 pesa: $35,453 \times 2 = 70,906 \text{ g/mol}$

$$(1 \text{ g Cl}_2) = \frac{1 \text{ g}}{70,906 \text{ g/mol}} = 0,0141 \text{ moles Cl}_2$$

$$(0,0141 \text{ moles Cl}_2) \times \left(\frac{2 \text{ Faradays}}{\text{mol Cl}_2} \right) = 0,0282 \text{ Faradays}$$

36.- En una celda galvánica tiene lugar la reacción:



Si se consumen 1,50 g de Zinc, ¿cuánto tiempo podrá esta celda entregar 0,10 A al exterior? P.at. Zn = 65,37 g/mol

Solo se debe considerar una de las semirreacciones ya que la otra debe transcurrir en la misma magnitud:



$$1,50 \text{ g Zn} = \frac{1,50 \text{ g}}{65,37 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0229 \text{ moles Zn}$$

$$(0,0229 \text{ moles Zn}) \times \left(\frac{2 \text{ Faradays}}{\text{mol Zn}} \right) = 0,0458 \text{ Faradays}$$

1 Faraday = 96500 Coulombs:

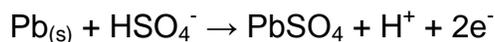
$$(0,0458 \text{ Faradays}) \times \left(96500 \frac{\text{coulombs}}{\text{Faraday}} \right) = 4419,7 \text{ Coulombs}$$

La corriente necesaria es 0,10 A, según se postula en el texto del ejercicio, es

decir, 0,10 Coulombs/seg

$$\frac{4419,7 \text{ Coulombs}}{0,10 \text{ Coulombs/seg}} = 4,4 \times 10^4 \text{ seg}$$

37.- En un acumulador de plomo la reacción anódica es:



Una batería típica tiene una capacidad de 100 Amper/hora, lo que significa que tiene la capacidad química suficiente para entregar 100 amperios durante 1 hora o, 1 amperio durante 100 horas. ¿Cuántos gramos de plomo se consumirán en el ánodo en este proceso? P. At Pb: 207,19 g/mol.

Un Amperio durante 100 horas es igual a:

$$\left(\frac{1 \text{ Coulomb}}{\text{seg}}\right) \times 100 \text{ horas} \times \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}} \times \frac{60 \text{ seg}}{\text{min}} = 3,6 \times 10^5 \text{ Coulombs}$$

$$\frac{3,6 \times 10^5 \text{ Coulombs}}{96500 \frac{\text{Coulomb}}{\text{Faraday}}} = 3,73 \text{ Faradays}$$

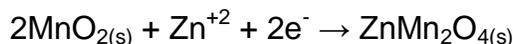
La reacción nos dice que cada mol de plomo produce 2 Faradays, ($\text{Pb}_{(s)} \rightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^-$), luego:

$$3,73 \text{ Faradays} \times \frac{1 \text{ mol Pb}}{2 \text{ Faradays}} = 1,86 \text{ moles de Pb}$$

1 mol de Pb pesa 207,19 g:

$$1,86 \text{ moles Pb} \times 207,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 385,37 \text{ g Pb}$$

38.- En una pila de linterna puede decirse que la reacción catódica es:



Si esta pila aporta una corriente de 4,6 mA. ¿Durante cuánto tiempo podrá hacerlo si partimos de 3,5 g de MnO_2 ?

$$\text{Peso Formula MnO}_2 \begin{cases} \text{Mn: } 1 \times 54,938 = 54,938 \text{ g} \\ \text{O: } 2 \times 15,999 = 31,998 \text{ g} \\ \hline 86,936 \text{ g/mol} \end{cases}$$

$$\frac{3,5 \text{ g MnO}_2}{86,94 \text{ g/mol}} = 0,0403 \text{ moles MnO}_2$$

La semireacción indica que dos moles consumidos de MnO₂ transportan 2 Faradays, luego:

$$0,043 \text{ moles MnO}_2 \times \frac{2 \text{ Faradays}}{2 \text{ Moles MnO}_2} = 0,043 \text{ Faradays}$$

$$0,043 \text{ Faradays} \times \frac{96500 \text{ Coulombs}}{\text{Faraday}} = 4149,5 \text{ Coulombs}$$

Con una corriente de 4,6 mA ó 0,0046 Coulombs/seg tendremos que la duración será de:

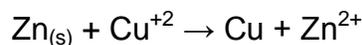
$$\frac{4149,5 \text{ Coulombs}}{0,0046 \text{ Coulombs/seg}} = 9,02 \times 10^5 \text{ segs}$$

En días:

$$\frac{24 \text{ horas}}{\text{dia}} \times \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}} \times \frac{60 \text{ seg}}{\text{min}} = 86400 \frac{\text{segs}}{\text{dia}}$$

$$\frac{9,02 \times 10^5 \text{ segs}}{86400 \frac{\text{seg}}{\text{dia}}} = 10,44 \text{ dias}$$

39.- En la celda “Daniell”, la reacción total es:



Si en una se producen 865 Coulombs ¿Qué peso de cinc se disolverá en el proceso? P. at Zn: 65,37 g/mol. **R: 0,293 g**

40.- Una batería de plomo entrega 174,6 A durante 1,2 seg (condiciones típicas del arranque de un automóvil). Dado que la reacción anódica es:

$\text{Pb}_{(s)} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$, determine el peso de plomo necesario para esta operación. Suponga que hay seis células idénticas conectadas en serie.

P. at Pb: 207,19.

R: 1,37 g

41.- Una célula en la que tiene lugar la reacción total: $Zn_{(s)} + 2MnO_2 \rightarrow ZnMn_2O_4_{(s)}$, ha funcionado durante 9,63 horas entregando 1,86 μA . ¿Cuántos gramos de MnO_2 se habrán consumido?

R: $5,81 \times 10^{-5}$ g.

7.- Potenciales de Oxidación.

En una celda galvánica se toma una reacción de óxido-reducción y se la separa en dos semirreacciones que tienen lugar en dos compartimientos de la celda llamados “*semi-celdas*” o “*semi-pilas*”.

Ya hemos estudiado anteriormente, que una celda puede producir corriente eléctrica. Supongamos ahora una celda en la que no se permite conexión externa entre los electrodos (ánodo y cátodo). En este caso, continúa la tendencia a salir electrones por el cátodo, pero éstos no encuentran salida. Lo único que existe es una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Esta diferencia de voltaje o de potencial se puede medir mediante un instrumento denominado “*Potenciómetro*” sin consumir corriente de la celda.

Esta diferencia de potencial entre los electrodos de una celda depende de los materiales presentes en cada compartimiento y de su concentración. Como referencia, se ha convenido considerar la semi-celda basada en la reacción $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ como patrón y se le asigna un valor cero, en otras palabras, contribuye con cero voltios al voltaje de la celda donde intervenga. Obviamente, esto se refiere a las condiciones normales, es decir, 25 °C y actividad igual a la unidad, sin embargo, para lo que nos interesa, basta con suponer que

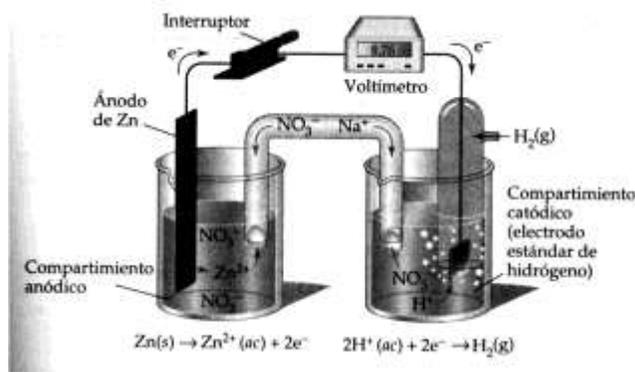


Fig. 3

un gas a la presión atmosférica tiene actividad uno y que las especies disueltas tienen actividad uno cuando la concentración es 1 Molal.

La figura muestra una celda galvánica dispuesta para medir la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo de una celda, basada en la reacción:



La semi-reacción $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Zn}^{2+}$ tiene lugar en el compartimiento de la izquierda, donde hay una barra de Cinc sumergida en una disolución que contiene Zn^{2+} y el anión NO_3^- . La semi-reacción $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$ tiene lugar en el compartimiento de la derecha, donde está sumergido un electrodo inerte, que puede ser por ejemplo, de carbón o platino, en una disolución que contiene H^+ y NO_3^- y en la que burbujea hidrógeno gas a 1 atm junto a la superficie del electrodo. Si la presión del Hidrógeno es 1 atmósfera y la concentración de los demás componentes es de la unidad, el potenciómetro leerá 0,76 V. Supondremos que estos 0,76 V se deben exclusivamente al electrodo de Cinc ya que el voltaje del electrodo de hidrogeno ha sido definido como cero.

Los potenciales definidos con relación al electrodo de hidrógeno reciben el nombre de "**Potenciales de Oxidación**" y se emplean como medida cuantitativa de la tendencia de una semi-reacción a entregar electrones, en otras palabras, la espontaneidad de la reacción.

A continuación se presenta una tabla donde se han tabulado algunas semi-reacciones corrientes con sus potenciales de oxidación. Los valores numéricos corresponden a los estados normales de las especies que intervienen en la reacción.

Es importante resaltar que cuando las especies están en su estado normal, el potencial de oxidación suele indicarse como E^0 . Los problemas siguientes muestran la utilidad de E^0 , que indica la tendencia que muestra una reacción, pero también pueden combinarse los E^0 de dos semi-reacciones, produciendo una celda galvánica con un potencial determinado por estos E^0 , lo cual podrá indicarnos si la reacción total tiene lugar espontáneamente. Si E^0 total es positivo,

la reacción total será espontánea, es decir, transcurre sin necesidad de introducir un potencial exterior para obligar que proceda la reacción en sentido contrario a su tendencia.

Electrodo de Oxidación	Reacción de Oxidación	E ⁰ (Voltios)
Li Li ⁺	Li ⇌ Li ⁺ + 1e ⁻	+ 3,045
K K ⁺	K ⇌ K ⁺ + 1e ⁻	+ 2,925
Na Na ⁺	Na ⇌ Na ⁺ + 1e ⁻	+ 2,715
Mg Mg ⁺²	Mg ⇌ Mg ⁺² + 2e ⁻	+ 2,370
Al Al ⁺³	Al ⇌ Al ⁺³ + 3e ⁻	+ 1,660
Zn Zn ⁺²	Zn ⇌ Zn ⁺² + 2e ⁻	+ 0,763
Fe Fe ⁺²	Fe ⇌ Fe ⁺² + 2e ⁻	+ 0,44
Cd Cd ⁺²	Cd ⇌ Cd ⁺² + 2e ⁻	+ 0,403
Co Co ⁺²	Co ⇌ Co ⁺² + 2e ⁻	+ 0,277
Ni Ni ⁺²	Ni ⇌ Ni ⁺² + 2e ⁻	+ 0,250
Ag, AgI I ⁻	Ag + I ⁻ ⇌ AgI + e ⁻	+ 0,152
Sn Sn ⁺²	Sn ⇌ Sn ⁺² + 2e ⁻	+ 0,140
Pb Pb ⁺²	Pb ⇌ Pb ⁺² + 2e ⁻	+ 0,126
Pt, H ₂ H ⁺	H ₂ ⇌ H ⁺ + 1e ⁻	0,000
Sn ⁺² Sn ⁺⁴	Sn ⁺² ⇌ Sn ⁺⁴ + 2e ⁻	- 0,150
Ag, AgCl Cl ⁻	Ag + Cl ⁻ ⇌ AgCl + 1e ⁻	- 0,223
Hg, Hg ₂ Cl ₂	Hg + Cl ⁻ ⇌ ½ Hg ₂ Cl ₂ + 1e ⁻	- 0,268
Cu Cu ⁺²	Cu ⇌ Cu ⁺² + 2e ⁻	- 0,337
I ₂ I ⁻	2I ⁻ ⇌ I ₂ + 2e ⁻	- 0,536
AsO ₄ ⁻³ AsO ₂ ⁻	2H ₂ O + HAsO ₂ ⇌ H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻	- 0,560
Pt H ₂ O ₂ , H ⁺	H ₂ O ₂ ⇌ O _{2(g)} + 2H ⁺ + 2e ⁻	- 0,680
Pt Fe ⁺² , Fe ⁺³	Fe ⁺² ⇌ Fe ⁺³ + 1e ⁻	- 0,771
Hg Hg ₂ ⁺²	2 Hg ⇌ Hg ₂ ⁺² + 2e ⁻	- 0,789
Ag Ag ⁺	Ag ⇌ Ag ⁺ + 1e ⁻	- 0,799
Pt Hg ₂ ⁺² , Hg ⁺²	Hg ⇌ Hg ⁺² + 2e ⁻	- 0,920
NO NO ₃ ⁻	2 H ₂ O + NO ⇌ NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻	-0,960
Ag Cl ⁻ , AuCl ₄ ⁻	4Cl ⁻ + Ag _(s) ⇌ AuCl ₄ ⁻ + 3e ⁻	- 1,000
Br ₂ Br ⁻	2Br ⁻ ⇌ Br ₂ + 2e ⁻	- 1,070
I ₂ IO ₃ ⁻	6H ₂ O + I ₂ ⇌ 2 IO ₃ ⁻ + 12 H ⁺ + 10e ⁻	- 1,200
Pt H ₂ O, H ⁺	2 H ₂ O ⇌ O _{2(g)} + 4H ⁺ + 4e ⁻	- 1,230
Cr ₂ O ₇ ⁼ Cr ⁺³	7 H ₂ O + 2 Cr ⁺³ ⇌ Cr ₂ O ₇ ⁼ + 14 H ⁺ + 6e ⁻	- 1,330
Cl ₂ Cl ⁻	2 Cl ⁻ ⇌ Cl _{2(g)} + 2e ⁻	- 1,360
Mn ⁺² MnO ₄ ⁻	4 H ₂ O + Mn ⁺² ⇌ MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5e ⁻	- 1,510

Tabla 1: Potenciales de Oxidación a 25 °C

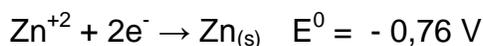
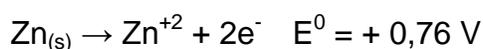
42.- Si el E⁰ de H_{2(g)} → 2H⁺ + 2e⁻ es cero ¿Cuál será el E⁰ de 2H⁺ + 2e⁻ → H_{2(g)}?

E⁰ es cero en ambos sentidos.

Si decimos que una semi-reacción tiene tendencia nula a proceder de izquierda a derecha, también tendrá la misma tendencia en el sentido contrario.

43.- Si el E^0 de $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ es 0,76 V ¿cuál será el E^0 de $2e^- + Zn^{+2} \rightarrow Zn_{(s)}$?

El Zn muestra tendencia a aportar electrones respecto a un patrón dado, por lo que es lógico suponer que la reacción contraria muestra poca tendencia frente al mismo patrón, esto es, la especie formada por la reacción $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ muestra menor tendencia que H^+ a aceptar electrones:



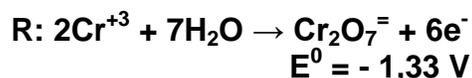
44.- Si el E^0 de $Sn^{+2} \rightarrow + Sn^{+4} + 2e^-$ es $- 0,15 \text{ V}$ ¿cuál es el E^0 de la reacción $Sn^{+4} + 2e^- \rightarrow Sn^{+2}$?

R: + 0,15 V

45 Si el E^0 de $Mn^{+2} + 4H_2O \rightarrow MnO_2^- + 8e^- + 5e^-$ es $- 1,5 \text{ V}$ ¿cuál será el E^0 del MnO_2^- cuando actúa como agente oxidante?

R: + 1,5 V

46.- El E^0 de $Cr_2O_7^-$ al pasar a Cr^{+3} en medio ácido es $+1,33 \text{ V}$ (ver Tabla 1: Potenciales de Oxidación). ¿Cuál será el E^0 del Cr^{+3} al actuar como agente reductor y pasar a $Cr_2O_7^-$ en disolución ácida? Escriba la semi-reacción correspondiente.



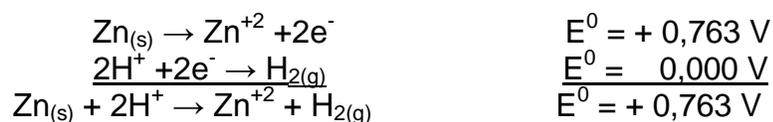
En la mayoría de las tablas de Potenciales de oxidación, la mayoría de las semi-reacciones están escritas de manera que los electrones aparecen a la derecha de

la ecuación. Esto significa que los valores mostrados son válidos cuando las especies de la izquierda de la ecuación, actúan como agentes reductores. Si nos interesa la reacción inversa donde los agentes de la derecha de la reacción actúan como agente oxidante, entonces debemos invertir la flecha y cambiar el signo de E^0 .

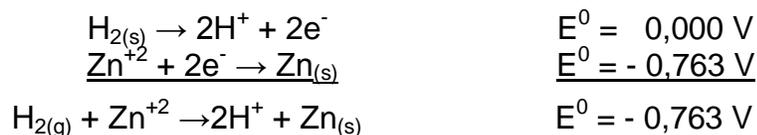
Para deducir el E^0 de una reacción completa, debemos sumar los E^0 de ambas semi-reacciones, escritas de forma que se opongan entre sí, es decir, que en una semi-reacción deben aparecer los electrones a la derecha y en la otra, a la izquierda, de modo que al sumarlas entre sí, se eliminen los electrones en ambos lados de la reacción final. Al proceder de esta manera, no nos preocuparemos por la diferencia que pueda existir entre el número de electrones que pueda haber de un lado y del otro ya que E^0 es una propiedad relacionada con el número de electrones.

47.- ¿Cuál es el E^0 de la reacción $Zn_{(s)} + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_{2(g)}$?

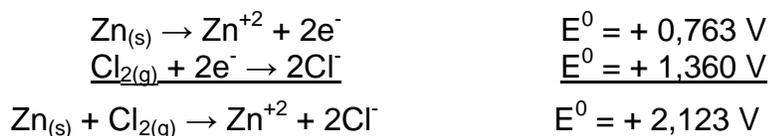
Para solucionar este problema, descomponemos la reacción original en las semi-reacciones correspondientes y ubicamos los potenciales de oxidación en la Tabla 1:



48.- ¿Cuál es el E^0 de la reacción $H_{2(g)} + Zn^{+2} \rightarrow Zn_{(s)} + 2H^+$?

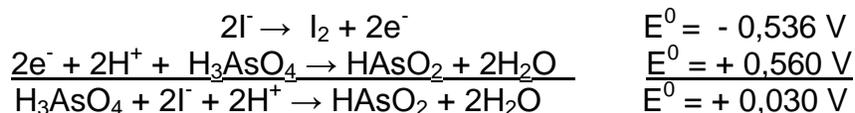


49.- ¿Cuál es el E^0 de la reacción $Zn_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow Zn^{+2} + 2Cl^-$?



Observe que la semi-reacción del Cloro es inversa de la que aparece en la tabla 1, por lo que se ha invertido el valor de E^0 indicado en la tabla.

50.- ¿Cuál será la E^0 en condiciones normales de la oxidación del I^{-} con H_3AsO_4 a I_2 y HAsO_2 en medio ácido? Indique si la reacción ocurre espontáneamente.



Como la E^0 de la reacción total es positiva, la reacción procederá espontáneamente de izquierda a derecha.

51.- ¿Cuál es el E^0 de la reacción $\text{Fe}_{(s)} + \text{Sn}^{+4} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{Sn}^{+2}$?

R: + 0,59 V

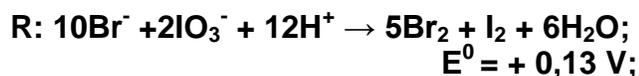
52.- ¿Cuál es el E^0 de la reacción $3\text{Fe}^{+2} + \text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} \rightarrow 3\text{Fe}^{+3} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$?

R: + 0,19 V

53.- ¿Cuál será el E^0 de la oxidación de I^{-} a I_2 por NO_3^{-} dando NO en medio ácido?

R: + 0,42 V

54.- Escribir e igualar la ecuación de oxidación del Br^{-} a Br_2 por IO_3^{-} que pasa a I_2 en medio ácido. Calcule el E^0 e indicar si la reacción procede espontáneamente.



La reacción será Espontánea

55.- ¿Cuál es el E^0 de oxidación de Cr^{+3} con O_2 a H_2O y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-}$ en medio ácido?
¿Tendrá lugar la reacción?

R: $E^0 = - 0,10 \text{ V}$

La reacción no es espontánea.

56.- Si pudiese construirse una celda galvánica en la que la reacción total consistiera en la oxidación del $\text{Al}_{(s)}$ a Al^{+3} con O_2 , dando H_2O ¿qué diferencia podría esperarse en condiciones normales?

R: 2,89 V

57.- Escribir e igualar la ecuación de la oxidación del I_2 con AuCl_4^- en medio ácido, dando IO_3^- y $\text{Au}_{(s)}$ y deducir a partir del E^0 si tendrá lugar la reacción?



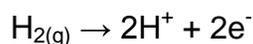
8.- La Ecuación de Nernst

Los potenciales de oxidación tabulados en la tabla 1 son aplicables solamente en condiciones normales, lo que generalmente significa presión de 1 atmósfera y concentración 1 molal. Sin embargo, la ecuación de Nernst nos permite calcular, de manera sencilla, la diferencia de potencial de una semi-reacción o de una reacción completa, en función de la concentración.

La ecuación lleva el nombre en honor a quien la formuló, el físico-químico alemán Walther Hermann Nernst.

Como es de esperar, al aumentar la concentración de un reactivo o al disminuir la de los productos a la derecha de la reacción, la misma muestra tendencia a desplazarse en el sentido que contrarreste esta modificación.

Puesto que la diferencia de potencial muestra la tendencia de una reacción a desplazarse hacia la derecha, toda influencia que altere dicha tendencia también alterará el potencial. Por ejemplo, sea la semi-reacción:



Aquí observamos cierta tendencia a desplazarse hacia la derecha, que consideramos cero. Si aumentamos la presión de $\text{H}_{2(g)}$ o disminuimos la concentración de H^+ , aumentamos la tendencia de ir a la derecha, es decir, la

diferencia de potencial se hace mayor de cero. De la misma forma, al disminuir la presión de $H_{2(g)}$ por debajo de 1 atm o al aumentar la concentración de H^+ , disminuirá el potencial, es decir, se hará negativo. Si representamos por E^0 la diferencia de potencial de la reacción cuando todas las especies están en estado normal y por E la diferencia de potencial en cualquier otra condición, podemos relacionar ambos valores mediante la ecuación de Nernst:

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

Donde E^0 = Potencial en condiciones normales.

R = Constante Universal de los gases.

T = Temperatura absoluta en °K

n = número de moles

F = constante de Faraday (≈ 96500 Coul/mol)

Q = cociente de reacción.

Esta ecuación expresada en una forma desarrollada adquiere la forma:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \left[\frac{\text{concentración de las especies de la derecha}}{\text{concentración de las especies de la izquierda}} \right]$$

Para la reacción: $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, podemos escribir:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{[H^+]^2}{[H_{2(g)}]}$$

Note que H^+ se eleva al cuadrado pues su coeficiente en la ecuación es 2; H_2 queda igual pues su coeficiente es 1; en el numerador aparece $[H^+]^2$ porque esta especie está ubicada a la derecha en la semi-reacción; $[H_2]$ está en el denominador porque aparece a la izquierda en la ecuación. Los dos electrones que aparecen en la semi-reacción no intervienen en el logaritmo, sino que dividen 0,0592 por $n=2$.

¿Cómo se expresan $[H^+]$ y $[H_{2(g)}]$? En el caso de los gases, se expresa como presión, por lo que en lugar de $[H_{2(g)}]$ podemos escribir p_{H_2} . Para las especies en

disolución se emplea la molalidad. En disoluciones diluidas la molalidad es casi igual a la molaridad, pero para ser precisos, se hablará siempre de molalidad. Por lo tanto, para $[H^+]$ escribimos mH^+ . Por lo que la ecuación de Nernst para el electrodo de hidrógeno es:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{m^2 H^+}{\rho H_2}$$

58.- ¿Cuál será el valor de E^0 para el electrodo de hidrógeno cuando H^+ es 1 molal y la presión de H_2 es 1 atm?

Para: $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$; $E^0 = 0,000$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{m^2_{H^+}}{\rho_{H_2}} = 0 - 0,0296 \times \log \frac{(1)^2}{1} = 0$$

59.- ¿Cuál será el potencial del electrodo de hidrógeno cuando la presión de hidrógeno aumenta a 100 atm y la concentración H^+ permanece 1 molal?

$H_{2(g)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$; $E^0 = 0,000$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{m^2 H_2}{\rho H^+}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{1}{100} = (-0,0296) \times (\log 10^{-2}) =$$

$$(-0,0296) \times (-2) = +0,0592 \text{ V}$$

El resultado no es de extrañar, pues al aumentar la presión del Hidrógeno gaseoso ubicado en los reactivos, debe provocarse un desplazamiento de la reacción hacia la derecha.

60.- ¿Cuál será el potencial del electrodo de hidrógeno al disminuir la molalidad de H^+ a 10^{-2} molal, suponiendo que la presión de hidrógeno se mantiene en 1 atm?

$H_{2(g)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$; $E^0 = 0,000$

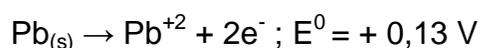
$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{m^2 H_2}{\rho H^+} =$$

$$0,000 - 0,0296 \times \log \frac{(10^{-2})^2}{1} = -0,0296 \times \log(10^{-4}) = +0,118 \text{ V}$$

61.- ¿Cuál será el E^0 de la semi-reacción: $\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, si $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ atm}$ y $m_{\text{H}^+} = 10^{-2}$? **R: + 0,178 V**

62.- Dado que $E^0 = -1,36 \text{ V}$ para: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$ ¿Cuál será el valor de E si $\text{Cl}^- = 10^{-2} \text{ m}$ y $\text{Cl}_{2(\text{g})} = 100 \text{ atms}$? **R: - 1,54 V**

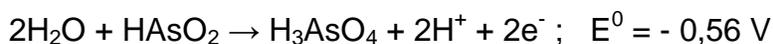
63.- ¿Qué valor puede esperarse para el E de $\text{Pb}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^-$ en disolución de $\text{Pb}^{+2} 0,015 \text{ m}$? sabiendo que $E^0 = +0,13 \text{ V}$



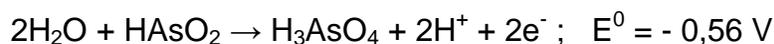
$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log m_{\text{Pb}^{+2}} = +0,13 - 0,0296 \times \log(0,015) = +0,18$$

Para resolver este problema debemos recordar que la concentración los sólidos, en su estado normal, permanece inalterable en todo momento (ver “Equilibrio Químico”, La Salle TH, pág. 21. “Equilibrio en Sistemas Heterogéneos”). Puesto que la actividad del Plomo metálico de los reactivos es la unidad, no interviene en la Ecuación de Nernst.

64.- Calcular el E para la semi-reacción:



La concentración del HAsO_2 es $0,10 \text{ m}$; $\text{H}_3\text{AsO}_4 = 0,050 \text{ m}$; $\text{H}^+ = 10^{-6} \text{ m}$.



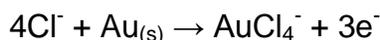
$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{(m_{\text{H}_3\text{AsO}_4}) \times (m_{\text{H}^+})^2}{(m_{\text{HAsO}_2})}$$

$$E = (-0,56) - (0,0296) \times \log \left(\frac{(0,050) \times (10^{-6})^2}{(0,10)} \right) = -0,20 \text{ V}$$

En este problema deben observarse varios detalles.

- **La concentración del H₂O es invariable, por lo que no interviene en los cálculos.**
- **Cuando se tienen varias especies en un mismo miembro de la reacción, sus concentraciones elevadas a sus respectivos coeficientes, se multiplican para formar el término del logaritmo.**

65.- Dado que el $E^0 = -1,00 \text{ V}$ para la reacción:



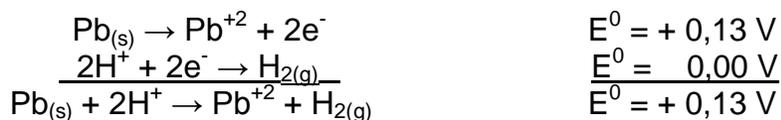
¿Cuál será el E de esta semireacción si la concentración de Cl^- es 0,10 m y la concentración de AuCl_4^- es 0,20 m? **R: E = - 1,06 V**

66.- Dado que $E^0 = -0,96 \text{ V}$ para $2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$ ¿Cuál será el E de esta reacción si la presión de $\text{NO}_{(g)}$ es 0,01 atm y la concentración de NO_3^- es 0,50 m y la concentración de H^+ es $2 \times 10^{-2} \text{ m}$?

R: E = - 0,86 V

67.- ¿Cuál será el E de la reacción $\text{Pb}_{(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{H}_{2(g)}$ cuando $\text{H}^+ = 0,010 \text{ m}$; $\text{Pb}^{+2} = 0,10 \text{ m}$ y $\rho_{\text{H}_2} = 10^{-6} \text{ atm}$?

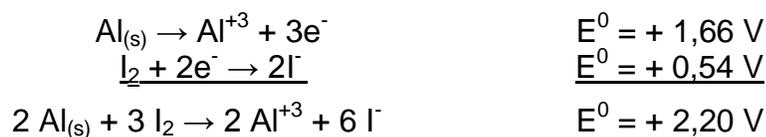
Obtenemos el E^0 para la semireacción del Plomo de la Tabla 1 (pág. 36)



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{(m \text{Pb}^{+2}) \times (\rho_{\text{H}_2})}{(m\text{H}^+)^2} =$$

$$(+0,13) - (0,0296) \times \log \frac{(0,10) \times (10^{-6})}{(0,010)^2} = 0,22 \text{ V}$$

68.- ¿Cuál será el E de la reacción: $2 \text{Al}_{(s)} + 3 \text{I}_{2(s)} \rightarrow 2 \text{Al}^{+3} + 6 \text{I}^-$; cuando $\text{Al}^{+3} = 0,10 \text{ m}$ y $\text{I}^- = 0,010 \text{ m}$?



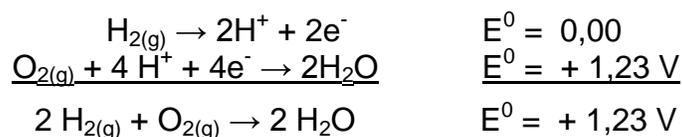
Recuerde que el E^0 de la reacción total es la suma de los E^0 de las semirreacciones, con el signo de acuerdo al sentido con que procede la reacción. En este caso, para igualar la ecuación total debe multiplicarse por 2 la primera semireacción y por 3 la segunda antes de sumarlas. Para deducir n de la reacción total puede observarse que se han transferido 6 electrones totales, luego, $n = 6$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{6} \times \log(m_{\text{Al}^{+3}})^2 \times (m_{\text{I}^-})^6$$

Note que solo existen especies sólidas entre los reactivos razón por la cual el término del logaritmo carece de denominador

$$E = 2,20 - 0,00987 \times \log(0,10)^2 \times (0,010)^6 = +2,34 \text{ V}$$

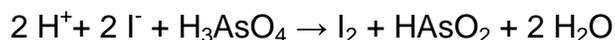
69.- Calcular el E de la reacción $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$; cuando $\rho_{\text{H}_2} = 5,0 \text{ atm}$ y $\rho_{\text{O}_2} = 2,5 \text{ atm}$ y $m_{\text{H}^+} = 0,60 \text{ m}$



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \times \log \frac{1}{(\rho_{H_2})^2 \times (\rho_{O_2})}; \text{ donde } n = 4$$

$$E = +1,23 - \frac{0,0592}{4} \times \log \frac{1}{(5)^2 \times (2,5)} = +1,26 \text{ V}$$

70.- Calcular el E^0 de la reacción:



¿Tendrá lugar en condiciones normales? ¿Qué sucederá si H^+ se modifica de 1 a 10^{-3} m?

R: $E^0 = + 0,02 \text{ V}$.

**La Reacción procede espontáneamente de izquierda a derecha.
Si $\text{H}^+ = 10^{-3}$ m, $E^0 = - 0,16 \text{ V}$. La reacción procede de derecha a izquierda.**

71.- Sabiendo que $E^0 = 0,00 \text{ V}$ para $\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$; ¿cuál será el E para el agua pura? La concentración de H^+ pura neutra es 1×10^{-7} m. Suponer $\rho_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

R: $E = + 0,414 \text{ V}$

72.- Dado que $E^0 = - 1,23 \text{ V}$ para: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ ¿Cuál será el E del agua pura permaneciendo constante el resto?

R: $- 0,82 \text{ V}$

Bibliografía

- .- http://es.wikipedia.org/wiki/Celda_galvanica.
- .- [Merriam-Webster Online Dictionary: "battery"](#)
- .- ["battery" \(def. 4b\)](#), *Merriam-Webster Online Dictionary* (2008).
- .- *Daniell Cell*. John Wiley and Sons. 1999. pp. 49–51. [ISBN 0780311930](#).
- .- Requeijo, D. y Requeijo A. (2002). Química. Editorial Biosfera.
- .- Irazábal A. y de Irazábal C. (S/A). Química. Ediciones CO-BO.
- .- Mahan. Química. (1977). Fondo Educativo Interamericano.
- .- M. J. Sienko. (1977). Problemas de Química. Editorial Reverté. México.
- .- Ecuación de Nernst | La Guía de Química.
<http://quimica.laguia2000.com/ecuaciones-quimicas/ecuacion-de-nernst#ixzz3OvI2J9cH>