

## Capítulo 15 Electroquímica.

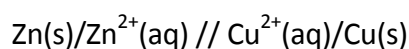
En esta lección se aplican los equilibrios de oxidación reducción a los procesos electroquímicos, pilas electroquímicas y electrólisis. Se analiza también la relación entre el potencial de una pila y la energía libre de reacción, lo que permite clasificar a las parejas redox según su poder oxidante o reductor.

### 15.1 Pilas electroquímicas.

**Ejercicio 15.1.** Indica si es verdadero o falso: Un proceso redox que se produce espontáneamente a temperatura ambiente, nos permite aprovecharlo para construir una pila electroquímica.

**Ejercicio 15.2.** ¿En cuál de los dos electrodos de una pila electroquímica, ánodo o cátodo, se produce la oxidación?

**Ejercicio 15.3.** Considera la pila escrita en notación estándar:



¿Cuál de las siguientes reacciones sería la que ocurriría espontáneamente?

- a.  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$
- b.  $\text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)}$

**Ejercicio 15.4.** La pila propuesta en el ejercicio 15.3. se llama pila Daniell. Indica para esta pila: a) La semirreacción redox que ocurre en cada electrodo, y b) La polaridad de cada electrodo.

**Ejercicio 15.5.** Indica si es verdadero o falso: El cambio de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de cualquier reacción electroquímica es siempre positivo.

**Ejercicio 15.6.** Cuando la reacción química que tiene lugar en una pila alcanza el estado de equilibrio se cumple:

- a.  $E=E^\circ$
- b.  $E=-E^\circ$
- c.  $E=K_{\text{eq}}$
- d.  $E=0$

Donde E indica potencial de la pila,  $E^\circ$  indica potencial normal o estándar de la pila y  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio de la reacción.

**Ejercicio 15.7.** ¿Cuál es el potencial normal de la pila  $Zn(s)/Zn^{2+}(aq) // Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ ?  
 Datos:  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 V$ ,  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 V$ .

- a.  $E^\circ = -0.42 V$    b.  $E^\circ = -1.10 V$    c.  $E^\circ = 1.10 V$    d.  $E^\circ = 0 V$

**Ejercicio 15.8.** Dados los siguientes potenciales normales de reducción:  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe) = 0.77 V$  y  $E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.15 V$ , ¿podría el ión Fe(III) oxidar al Sn(II) a Sn(IV) en disolución acuosa?

**Ejercicio 15.9.** Indica si es verdadero o falso: Un potencial de reducción muy positivo indica que el par redox tiene un gran tendencia a reducir a otras sustancias.

**Ejercicio 15.10.** ¿Puede emplearse una disolución acuosa y ácida de permanganato potásico para oxidar el ión Fe(II) a ión Fe(III) en condiciones estándar? Datos:  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V$ ,  $E^\circ(MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}, H_2O) = 1.51 V$ .

**Ejercicio 15.11.** ¿Cuál de las siguientes reacciones no se produce de forma espontánea, en condiciones estándar?

- a.  $3 Cu(s) + 8 HNO_3(aq) = 3 Cu(NO_3)_2(aq) + 2 NO(g) + 4 H_2O(l)$   
 b.  $Zn(s) + 2 HCl(aq) = ZnCl_2(aq) + H_2(g)$   
 c.  $Cu(s) + 2 HCl(aq) = CuCl_2(aq) + H_2(g)$

Datos:  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 V$ ,  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 V$ ,  $E^\circ(NO_3^-, H^+ / NO, H_2O) = 0.96 V$ .

**Ejercicio 15.12.** ¿Cuál es el potencial o fuerza electromotriz de la pila,  $Cu(s)/Cu^{2+}(aq) // Ag^+(aq)/Ag(s)$  cuando las concentraciones de los iones Cu(II) y Ag(I) son 0.01 M?

- a.  $E = 0 V$       b.  $E > E^\circ$    c.  $E < E^\circ$    d.  $E = E^\circ$

**Ejercicio 15.13.** Indica si es verdadero o falso: El potencial de una pila a 25°C y 1 atm de presión es siempre igual a su potencial estándar.

**Ejercicio 15.14.** Para la pila Daniell que hemos analizado en los ejercicios 15.3., 15.4. y 15.6., ¿cuál de las siguientes relaciones nos permite encontrar la constante de equilibrio de la reacción?

- a.  $\ln K_{eq} = 2 \times E^\circ / 0.059$       b.  $K_{eq} = 2 \times E^\circ / 0.059$

c.  $\log K_{eq} = 2 \times E^\circ / 0.059$

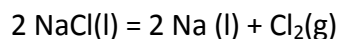
d.  $\log K_{eq} = -2 \times E^\circ / 0.059$

**Ejercicio 15.15.** ¿Por qué un clavo de hierro no se oxida en agua si se conecta a una pieza de cinc? Datos:  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ .

## 15.2 Electrólisis.

**Ejercicio 15.16.** Indica si es verdadero o falso: En las cubas o celdas electrolíticas la polaridad de los electrodos está invertida con respecto a la que presentan en las pilas electroquímicas.

**Ejercicio 15.17.** La electrólisis se utiliza para obtener elementos a través de sus sales fundidas. Para la reacción de electrólisis del cloruro de sodio,



indica las semirreacciones redox que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.

**Ejercicio 15.18.** La electrólisis también se utiliza para el refinado de metales. Si tenemos dos piezas, una de cobre puro y otra de latón (que es una aleación de cobre y cinc), y queremos construir una celda electrolítica para extraer el cobre del latón, ¿cuál de las dos piezas debería actuar de ánodo y cuál de cátodo?

**Ejercicio 15.19.** Relaciona los siguientes cationes con los faradays (F) que se necesitan para reducir a metal 1 mol de cada uno de ellos.

- |                     |         |
|---------------------|---------|
| 1. $\text{Fe}^{3+}$ | a. 1 F  |
| 2. $\text{Cu}^{2+}$ | b. 2 F  |
| 3. $\text{Cu}^+$    | c. 3 F  |
| 4. $\text{Ag}^+$    | d. -1 F |

Nota: 1 F = 96500 Culombs/mol de  $e^-$ .

**Ejercicio 15.20.** Industrialmente el magnesio se obtiene por electrólisis del cloruro de magnesio procedente del agua del mar:



Calcular los gramos de magnesio que se obtendrán en el cátodo y los gramos de cloro que se obtendrán en el ánodo si se hace pasar una corriente de  $2.0 \cdot 10^5 \text{ A}$  durante 18 horas. Datos: Masas atómicas, Mg=24.31, Cl=35.45.

### 15.3 Respuestas a los ejercicios.

#### 15.1. Verdadero.

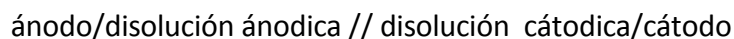
Los procesos redox que se producen espontáneamente a temperatura ambiente pueden ser utilizados, mediante un montaje adecuado, para construir una pila electroquímica. De esta forma, a partir de una reacción química de transferencia electrónica puede obtenerse corriente eléctrica.

#### 15.2. Ánodo.

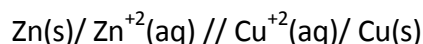
Tanto si la pila funciona como galvánica, es decir es realmente una pila electroquímica utilizada para obtener corriente eléctrica, como si se trata de una cuba electrolítica, suministramos corriente eléctrica para producir una reacción química, en el *ánodo* siempre tiene lugar el proceso de *oxidación*. De la misma manera se cumplirá que en el *cátodo* siempre se producirá la *reducción*.

#### 15.3. a. $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ .

En esta pregunta nos dan una pila escrita en notación estándar:



donde "/" indica un cambio de fase y "//" un puente salino. La nomenclatura estándar equivale, por tanto, a escribir la pila en el sentido en que el proceso redox tiene lugar de forma espontánea si la leemos de izquierda a derecha. En este caso:



debe interpretarse: Zn se oxida a ión Zn(II) e ión Cu(II) se reduce a Cu, por tanto la reacción espontánea es la opción a.

#### 15.4. a) Ánodo: $\text{Zn} - 2\text{e}^{-} = \text{Zn}^{2+}$ . Cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}$ .

b) El ánodo suministra los electrones y tiene polaridad negativa, mientras que el cátodo recibe los electrones y tiene polaridad positiva.

#### 15.5. Falso.

La variación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , nos da el criterio de equilibrio,  $\Delta G=0$ , y

espontaneidad,  $\Delta G < 0$ , de un determinado proceso, cuando éste se produce a presión y temperatura constantes. Teniendo en cuenta la relación:  $\Delta G = -n \times F \times E$ , donde  $n$  es el número de electrones ligados al proceso redox que tiene lugar,  $F$  el Faraday y  $E$  la fuerza electromotriz o potencial de la pila, se observa que el signo de  $\Delta G$  depende del signo de  $E$  y éste a su vez depende del tipo de proceso electroquímico que tenga lugar:

- Si se trata de un proceso de electrólisis, debe aplicarse un determinado potencial a la celda para que se produzca una reacción redox en ella. Por convenio de signos, el potencial  $E$  tiene signo negativo:  $E < 0$ . Por tanto, en este caso  $\Delta G > 0$ . Ello equivale a decir que la reacción redox ocurre en el sentido en que no es espontánea.

- Si se trata de una pila galvánica estamos utilizando un proceso redox para obtener corriente eléctrica, el potencial  $E$  que nos suministra la pila tiene signo positivo:  $E > 0$ . Por tanto, en este caso  $\Delta G < 0$ . Ello equivale a decir que la reacción redox asociada ocurre en el sentido en que es espontánea.

**15.6.** d.  $E = 0$ .

Recordando la relación entre  $\Delta G$  y  $E$ , dada en el ejercicio 15.5., cuando la pila alcance el estado de equilibrio, el potencial de la pila deberá ser igual a cero. (Si recordamos las pilas de uso doméstico cuando decimos que una pila «se ha acabado» queremos indicar que ya no nos suministra corriente eléctrica y ello significa que en la pila se ha alcanzado el equilibrio.

**15.7.** c.  $E^{\circ} = 1.10 \text{ V}$ .

Para calcular  $E^{\circ}$ , el potencial normal o estándar de la pila, podemos emplear la relación:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

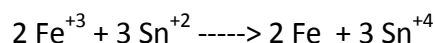
donde los potenciales  $E^{\circ}_{\text{cátodo}}$  y  $E^{\circ}_{\text{ánodo}}$  son los respectivos potenciales normales de *reducción* de la pareja catódica y de la anódica. En este caso:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = 0.34 \text{ V} - (-0.76) \text{ V} = 1.10 \text{ V}$$

**15.8.** Sí.

Si mezcláramos una disolución de ión  $\text{Fe(III)}$  con una de  $\text{Sn(II)}$ , al cabo del tiempo el

ión Fe(III) se habría reducido a Fe, oxidando al ión Sn(II) a ión Sn(IV). Es decir, ocurriría espontáneamente la reacción:



Ello es debido a que el potencial normal de reducción de la pareja  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}$  es más positivo que el de la pareja  $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$ , actuando la primera como pareja oxidante en la reacción global, la cual, si calculamos el potencial normal, debe ocurrir que  $E^{\circ} > 0$ , como corresponde a un reacción espontánea:

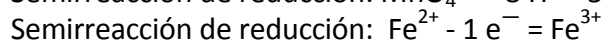
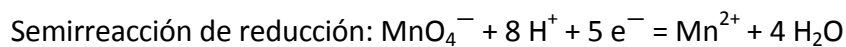
$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}) - E^{\circ}(\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}) = 0.77 \text{ V} - 0.15 \text{ V} = 0.621 \text{ V}$$

**15.9.** Falso.

Se cumple lo contrario, cuanto mas positivo es el potencial normal de reducción de una pareja redox mayor es su poder oxidante, es decir, mayor es su tendencia a reducirse, oxidando a otras sustancias.

**15.10.** Sí.

Para que la reacción sea espontánea en condiciones estándar, el potencial estándar de la reacción global debe ser positivo. En este caso:



$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}) - E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.51 - (0.77) = 0.74 \text{ V}$$

Por tanto, como  $E^{\circ} > 0$ , la reacción es espontánea en condiciones estándar.

**15.11.** c.  $\text{Cu(s)} + 2 \text{HCl(aq)} = \text{CuCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ .

Para que la reacción ocurra en el sentido en que es espontánea, la pareja redox que tenga el potencial más positivo será la que tendrá tendencia a reducirse, oxidando por tanto a la otra pareja redox con la que reacciona. En los casos a. y b., la reacción está escrita en el sentido en que es espontánea. En la reacción a., el par  $\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$  tiene un potencial de reducción más positivo que el par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , por tanto el ácido nítrico puede oxidar el cobre metálico a ión Cu(II). En la reacción b., el par  $\text{H}^+/\text{H}_2$

tiene un potencial de reducción igual a cero, puesto que se trata de la pareja que se toma como referencia para determinar la escala de potenciales estándar de reducción, por tanto, el ácido clorhídrico puede oxidar el cinc metálico a ión Zn(II). En el caso c., en cambio, el potencial de reducción del par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  es más positivo que el del par  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , por tanto la reacción no puede ocurrir en el sentido en que está planteada; la reacción espontánea sería la oxidación del gas  $\text{H}_2$  por iones  $\text{Cu(II)}$ .

**15.12.** c.  $E=E^\circ$ .

La ecuación que nos relaciona el potencial, o f.e.m. de una pila, con las concentraciones de los iones presentes en la reacción, es la ecuación de Nernst. Para la reacción global que ocurre en esta pila,  $\text{Cu(s)} + \text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$ , la ecuación de Nernst se escribe:

$$E_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{pila}} - (0.059/2)\log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2)$$

En el caso concreto en que  $[\text{Cu}^{2+}]=[\text{Ag}^+]=0.01 \text{ M}$ , se tendrá que  $E=E^\circ$ .

**15.13.** Falso.

Aparte de la presión y de la temperatura, el potencial de una pila depende también de la concentración de los iones en disolución. Esta dependencia para una reacción redox reversible se expresa a través de la ecuación de Nernst, como hemos visto en el ejercicio 15.12. Es por ello que las condiciones estándar en una pila se definen a  $25^\circ\text{C}$  de temperatura, 1 atm de presión y concentración 1 M de los iones en disolución. Por lo tanto, el potencial de una pila a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm será igual al potencial estándar sólo si las concentraciones de los iones en disolución son o 1 M, o bien el cociente de la relación de concentraciones que aparece en la ecuación de Nernst es la unidad.

**15.14.** c.  $\log K_{\text{eq}} = 2 \times E^\circ / 0.059$ .

La ecuación de Nernst para la pila Daniell (ejercicio 15.3.) se escribe:

$$E = E^\circ - 0.059/2 \log([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$$

Cuando la pila alcance el equilibrio, se cumplirá que  $E=0$  y en este caso, la relación de concentraciones entre los iones Zn(II) y Cu(II) será la constante de equilibrio. Despejando, por tanto en la anterior ecuación se obtiene:

$$\log K_{eq} = 2 \times E^{\circ} / 0.059$$

**15.15.** Porque se forma una pila en la que el hierro, debido a que tiene el potencial de reducción más positivo, actúa de cátodo y el cinc de ánodo. La reacción redox que ocurriría sería la oxidación del cinc a iones Zn(II) en el ánodo y la reducción de los iones hidrógeno del agua en el cátodo.

Este tipo de conexiones se utilizan para evitar la corrosión en los recipientes de hierro. Se conecta el recipiente a una pieza de un metal que sea más fácilmente oxidable que el hierro, del cual se dice que actúa como «ánodo de sacrificio». Este sistema de protección contra la corrosión se denomina sistema de protección catódica.

**15.16.** Verdadero.

La polaridad de los electrodos en las cubas electrolíticas es la inversa que la que presentan en las pilas, puesto que el electrodo que actuará de *cátodo se conecta al borne negativo del generador de corriente eléctrica, ya que a él se dirigirán los cationes* de la disolución para reducirse. Por otro lado, el electrodo que actúa de *ánodo se conecta al borne positivo del generador, ya que a él se dirigirán los aniones* para oxidarse.

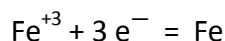
**15.17.** Ánodo:  $2 \text{Cl}^{-}(\text{l}) - 2 \text{e}^{-} = \text{Cl}_2(\text{g})$ , oxidación del ion  $\text{Cl}^{-}$ .  
Cátodo:  $\text{Na}^{+}(\text{l}) + 1 \text{e}^{-} = \text{Na}(\text{l})$ , reducción ion  $\text{Na}^{+}$ .

**15.18.** El latón de ánodo y el cobre de cátodo.

El latón deberá actuar de ánodo para que el cobre metálico que contenga se oxide a ión Cu(II) y pase a la disolución. De esta manera, los iones cobre liberados se dirigirán hacia el cátodo reduciéndose a cobre sobre la pieza de cobre puro.

**15.19.** 1→c; 2→b; 3→a; 4→a.

Para responder a la pregunta correctamente debe escribirse la correspondiente semirreacción de reducción de cada ión. Por ejemplo, para la opción 1. sería:



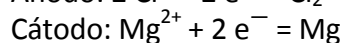
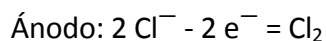
esta semirreacción nos indica que por cada mol de ión Fe(III) que se convierte en hierro metálico, se consumen 3 moles de electrones. Como el Faraday nos da la



cantidad de corriente por mol de  $e^-$ , para reducir 1 mol de  $Fe^+$  se necesitan 3 F. Los demás casos se resuelven de manera análoga.

**15.20.**  $1.63 \cdot 10^6$  g de Mg y  $4.76 \cdot 10^6$  g de  $Cl_2$ .

Las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo son:



La cantidad de corriente,  $Q$ , que ha circulado se calcula como  $Q = I \times t$ , donde  $I$  es la intensidad de corriente (en amperios) y  $t$  el tiempo (en segundos). Por tanto:

$$Q = 2.0 \cdot 10^5 \times 18 \times 3600 = 1.296 \cdot 10^{10} \text{ Culombs}$$

Teniendo en cuenta ahora la estequiometría de las reacciones que tienen lugar en ambos electrodos, podemos calcular los gramos de cada sustancia:

$$1.296 \cdot 10^{10} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 C} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{24.31 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 1.63 \cdot 10^6 \text{ g Mg}$$

$$1.296 \cdot 10^{10} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 C} \times \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{70.90 \text{ g } Cl_2}{1 \text{ mol } Cl_2} = 4.76 \cdot 10^6 \text{ g } Cl_2$$