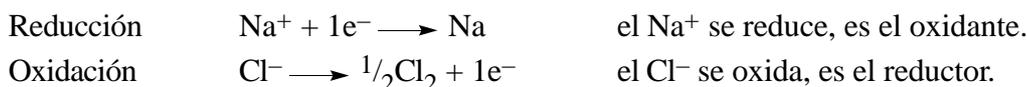


14 Equilibrio Rédox

- 14.1 Generalidades
- 14.2 Procesos rédox no espontáneos
- 14.3 Procesos rédox espontáneos
- 14.4 Potencial y energía libre, ecuación de Nernst

14.1 Generalidades

Oxidación y reducción. En una reacción de oxidación-reducción o rédox existe la transferencia de uno o más electrones de una especie a otra. Ejemplo: $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$. Un proceso rédox ó *reacción de célula* puede ser dividido, para su estudio, en dos *semisistemas* o *reacciones de electrodo*:



La reacción inversa de una reducción es una oxidación:



La oxidación y la reducción ocurren a la vez: no puede haber oxidación sin reducción y viceversa.

Estado de oxidación. El *estado de oxidación* de un átomo es la carga que tendría si se asignaran los electrones de cada enlace al átomo más electronegativo (reparar las reglas para asignar los números de oxidación en los apuntes de nomenclatura inorgánica). Una especie se oxida cuando alguno de sus átomos constituyentes aumenta su estado de oxidación y se reduce cuando disminuye su estado de oxidación.

Ajuste de reacciones rédox. Una reacción rédox puede ajustarse siguiendo los siguientes pasos:

1. Localiza las especies que cambian de estado de oxidación y escribe las dos semirreacciones.
2. Ajusta cada semirreacción por separado procediendo por el orden siguiente:
 - a) ajusta el número de átomos cuyo estado de oxidación cambia.
 - b) ajusta el oxígeno añadiendo moléculas de H_2O a uno de los lados de la ecuación.
 - c) ajusta el hidrógeno añadiendo iones hidrógeno (H^+).
 - d) ajusta la carga añadiendo electrones (el número de electrones debe corresponderse con el cambio en el estado de oxidación).
3. Multiplica las dos ecuaciones de forma que el número de electrones ganados por una sea igual a lo perdidos por la otra. Suma las dos ecuaciones.
4. Si la reacción se realiza en medio básico, añade iones hidróxido (OH^-) a ambos lados hasta “neutralizar” los iones hidrógeno (H^+) convirtiéndolos en H_2O .
5. Añade las especies espectadoras y ajústalas.
6. Comprueba el ajuste de la reacción final (número de átomos de cada especie y carga neta). Comprueba que los coeficientes son lo más simples posible.

Valoraciones rédox. Son valoraciones que se basan en procesos rédox. En el punto de equivalencia se cumple que $V(\text{valorante}) \times c_{\text{N}}(\text{valorante}) = V(\text{valorado}) \times c_{\text{N}}(\text{valorado})$. El número de equivalentes es igual al número de moles multiplicado por la valencia, la cual se define como el número de electrones que intercambia la especie considerada. El punto de equivalencia se detecta mediante un *indicador rédox*.

14.2 Procesos rédox no espontáneos

Célula electrolítica. Cuando un proceso rédox no es espontáneo, puede ser forzado mediante la aplicación de un trabajo externo de tipo eléctrico. Al proceso así realizado, se le llama *electrólisis*. El recipiente en el que se realiza el proceso recibe el nombre de *célula electrolítica*. Una célula electrolítica está

compuesta por dos electrodos de un material conductor sólido, generalmente un metal o grafito; uno se llama *cátodo* y en él tiene lugar la reducción, el otro se llama *ánodo* y en él tiene lugar la oxidación. El cátodo se conecta al polo \ominus de una fuente de corriente continua y el ánodo al \oplus . Los dos electrodos se sumergen en el electrólito que es un conductor iónico, generalmente una disolución acuosa de iones o una sal fundida.

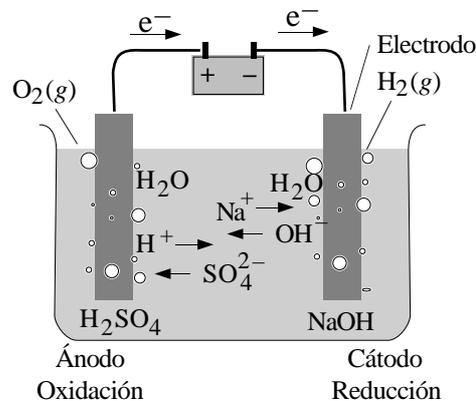


Figura 14.1. Electrolisis del agua. La adición de sulfato de sodio mejora la conductividad facilitando la electrolisis.



Productos de la electrolisis. Al electrolizar una disolución acuosa de una sal AB en agua podemos tener los siguientes procesos de electrodo:



Aspectos cuantitativos de la electrolisis. Las leyes de la electrolisis fueron desarrolladas por Faraday en el siglo XIX antes de que se conociera la naturaleza eléctrica de la materia y ayudaron a descubrirla:

1. El paso de la misma cantidad de electricidad a través de una célula produce siempre la misma cantidad de transformación química para una reacción dada. La masa de un elemento depositada o liberada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pase por él.
2. Se han de emplear 96485 culombios de electricidad para depositar o liberar 1 mol de una sustancia que fije o ceda un electrón durante la reacción de la célula. Si en la misma reacción intervienen n electrones, entonces se requieren $96485n$ culombios de electricidad para liberar un mol de producto.

El fundamento de estas leyes es fácilmente entendible a la luz del conocimiento actual de la naturaleza de la materia. La relación entre la cantidad de corriente y el número de moles de *electrones* es $Q = n(\text{e}^-)F$, donde $n(\text{e}^-)$ es el número de moles de electrones y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

14.3 Procesos rédox espontáneos

Célula galvánica o pila. Un proceso espontáneo puede ser aprovechado para generar trabajo eléctrico. En este caso, el recipiente se llama *célula galvánica* o *pila*. Una célula galvánica se diferencia de una célula electrolítica en que los procesos de reducción y de oxidación deben separarse para evitar la reacción directa. Las disoluciones se unen mediante un puente salino (o un tabique poroso) que contiene una disolución conductora como $\text{KNO}_3(\text{aq})$ o $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ y que permite cerrar el circuito eléctrico. Al igual que en la célula electrolítica, los electrones salen del ánodo, donde se produce la oxidación, y que en una pila es el polo \ominus (el \oplus en una célula electrolítica), y llegan al cátodo, donde se produce la reducción y es el polo \oplus .

Diagrama de célula. Existe un convenio de notación para las células llamado *diagrama de célula*. El diagrama para una pila Daniell es $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s})$. A la izquierda se escribe el ánodo y a la derecha el cátodo, de forma que los electrones circulan de izquierda a derecha. La barra vertical simple (|) indica la existencia de una interfase, mientras que la barra vertical doble (||) indica un puente salino.

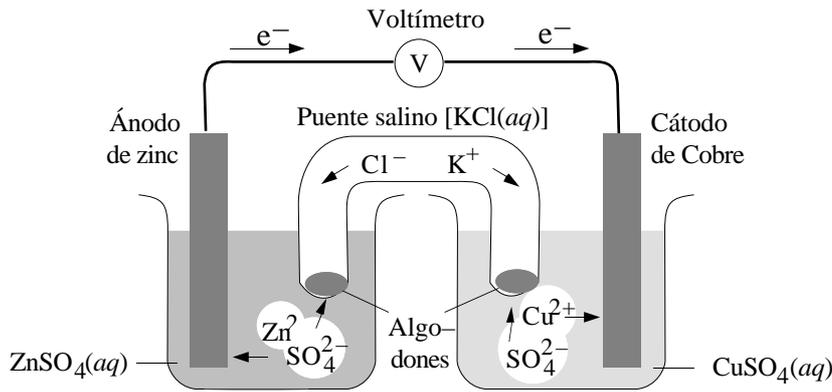


Figura 14.2. Pila galvánica con puente salino

Pilas comerciales. Las pilas comerciales *primarias* producen electricidad a partir de los reactivos introducidos en la célula cuando se fabrica. Los tipos más comunes de pilas primarias son la *pila seca* o *Leclanché*, la *pila alcalina*, y la *pila de mercurio*. Las pilas secundarias deben cargarse antes de su uso y, normalmente, son recargables. Los tipos más comunes de pilas secundarias son las de *ácido-plomo* (usadas en las baterías de los automóviles) y las de *níquel-cadmio*.

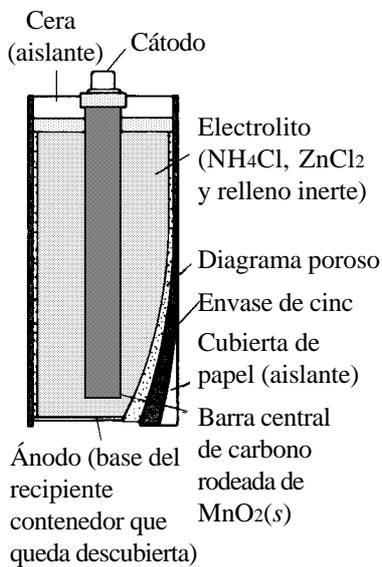


Figura 14.3. Pila seca

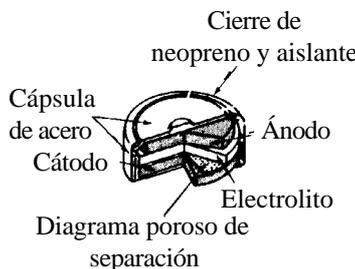


Figura 14.4. Pila de mercurio

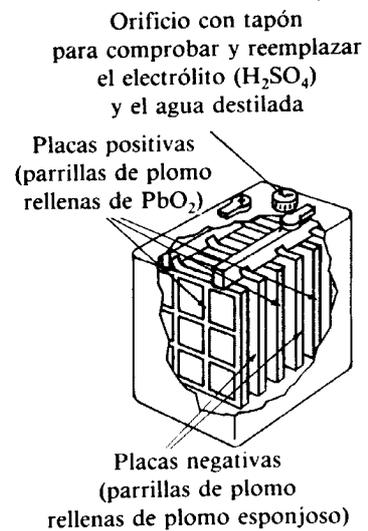
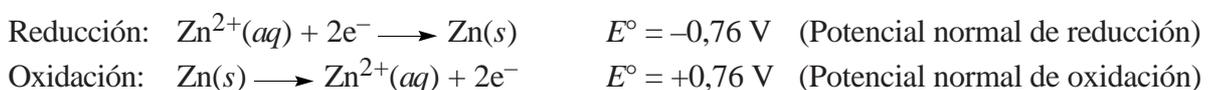


Figura 14.5. Acumulador de plomo

14.4 Potencial y energía libre, ecuación de Nernst

Potenciales de electrodo y de célula. Una célula genera un *potencial* o *fuerza electromotriz* (E) entre sus dos polos, que podemos determinar experimentalmente. El *potencial normal* (E°) es el potencial medido en condiciones normales. El potencial de una pila tiene signo positivo (y negativo el de una célula electrolítica). Una pila se “agota” cuando la reacción química que la mantiene llega al equilibrio. En ese momento, el potencial es nulo.

El potencial de una célula es la suma de los potenciales de cada electrodo: $E^\circ = E^\circ(\text{ánodo}) + E^\circ(\text{cátodo})$. Como no es posible determinar los valores absolutos de los potenciales normales de electrodo, se usan los potenciales relativos al *electrodo normal de hidrógeno*: $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M})$. Los potenciales para un semisistema pueden darse en el sentido de reducción o en el de oxidación, siendo sus valores idénticos pero de signo contrario:



Por convención, todos los potenciales normales se listan como *potenciales de reducción*. La lista siguiente recoge algunos potenciales normales de reducción, ordenados de mayor a menor potencial de reducción.

Una lista en la que los potenciales se ordenan de esta forma se llama *serie electroquímica* (tabla 14.1). Los potenciales más negativos corresponden a sustancias más reductoras. Cuando mezclamos dos parejas, la más baja en la lista forma el ánodo y la más alta el cátodo. La especie oxidada de la pareja más alta oxida a la especie reducida de la más baja.

Tabla 14.1. Potenciales normales de electrodo a 25°C (Semirreacción de reducción)

Agente oxidante /especie oxidada)		Agente reductor (especie reducida)	E° , V	
F_2	$+ 2e^-$	\longrightarrow	$2F^-$	+2,87
$S_2O_8^{2-}$	$+ 2e^-$	\longrightarrow	$2SO_4^{2-}$	+2,05
Au^+	$+ e^-$	\longrightarrow	Au	+1,69
Pb^{4+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Pb^{2+}	+1,67
$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5e^-$	\longrightarrow	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
Cl_2	$+ 2e^-$	\longrightarrow	$2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+ 6e^-$	\longrightarrow	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$O_2 + 4H^+$	$+ 4e^-$	\longrightarrow	$2H_2O$	+1,23 (+0,81 a pH = 7)
Br_2	$+ 2e^-$	\longrightarrow	$2Br^-$	+1,09
Ag^+	$+ e^-$	\longrightarrow	Ag	+0,80
Fe^{3+}	$+ e^-$	\longrightarrow	Fe^{2+}	+0,77
I_2	$+ 2e^-$	\longrightarrow	$2I^-$	+0,54
$O_2 + 2H_2O$	$+ 4e^-$	\longrightarrow	$4OH^-$	+0,40 (+0,81 a pH = 7)
Cu^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Cu	+0,34
$AgCl$	$+ e^-$	\longrightarrow	$Ag + Cl^-$	+0,22
$2H^+$	$+ 2e^-$	\longrightarrow	H_2	0 (por definición) (-0,42 a pH = 7)
Fe^{3+}	$+ 3e^-$	\longrightarrow	Fe	-0,04
$O_2 + H_2O$	$+ 2e^-$	\longrightarrow	$HO_2^- + OH^-$	-0,08
Pb^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Pb	-0,13
Sn^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Sn	-0,14
Ni^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Ni	-0,25
Fe^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Fe	-0,44
Cr^{3+}	$+ 3e^-$	\longrightarrow	Cr	-0,74
Zn^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Zn	-0,76
$2H_2O$	$+ 2e^-$	\longrightarrow	$H_2 + 2OH^-$	-0,83 (-0,42 a pH = 7)
Cr^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Cr	-0,91
Mn^{2+}	$+ 2e^-$	\longrightarrow	Mn	-1,18
Al^{3+}	$+ 3e^-$	\longrightarrow	Al	-1,66
Mg^{2+}	$+ e^-$	\longrightarrow	Mg	-2,36
Na^+	$+ e^-$	\longrightarrow	Na	-2,71
Ca^{2+}	$+ e^-$	\longrightarrow	Ca	-2,87
K^+	$+ e^-$	\longrightarrow	K	-2,93
Li^+	$+ e^-$	\longrightarrow	Li	-3,05

Más Reductores (SE OXIDAN)

Energía libre y trabajo eléctrico. Tal como vimos (Tema 10), el máximo trabajo eléctrico (o diferente al de expansión) que puede realizar un sistema es igual a la energía libre: $w_{\text{eléctrico}}(\text{máximo}) = \Delta G$.

Energía libre y potencial. Como $w_{\text{eléctrico}}(\text{máximo}) = -QE = -n(e^-)FE$, donde E es la fuerza electromotriz o potencial de la célula, entonces $\Delta G = -n(e^-)FE$.

Ecuación de Nernst. La ecuación de Nernst relaciona los potenciales normales con los potenciales en condiciones distintas a las normales: $E = E^\circ - (RT/n(e^-)F)\ln Q$. Esta ecuación es deducida a partir de $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$ y $\Delta G = -n(e^-)FE$.

Potencial normal de célula y constante de equilibrio. Como una reacción redox llega al equilibrio cuando $E = 0 = E^\circ - (RT/n(e^-)F)\ln Q$, y en el equilibrio $Q = K$, se deduce que $E^\circ = (RT/n(e^-)F)\ln K$.

Sobrepotencial. Una célula electrolítica (proceso no espontáneo) se caracteriza por tener un potencial negativo. Así, la electrólisis del agua tiene un potencial normal de $-1,23$ V. Para que la reacción tenga lugar es necesario aplicar una corriente eléctrica cuyo potencial sea al menos de $+1,23$ V. En la práctica es necesario aplicar un potencial significativamente mayor. El potencial adicional recibe el nombre de *sobrepotencial*. En el caso del agua, el sobrepotencial es $0,6$ V, por lo que el potencial necesario para que haya reacción a una velocidad apreciable es de $1,8$ V.

Bibliografía

Atkins, págs. 617–656; Dickerson, págs. 670–716; Masterton, págs. 638–693; Russell, págs. 543–575; Whitten, págs. 409–429, 600–641.

Seminarios

oxidaciones, reducciones, oxidantes y reductores

14.1 Indica cuales de las siguientes reacciones (sin ajustar) son de tipo rédox:

- a) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- b) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$

Indica, en aquellas que lo sean, cuál es el agente oxidante y cuál es el reductor.

14.2 Di el estado de oxidación de cada átomo de:

- a) NO_2^- ; b) HIO_3 ; c) TeF_8^{2-} ; d) N_2O_3 ; e) Na_2MoO_4 ; f) RuF_5 ; g) HCO_3^- ; h) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; i) ClO_4^- ; j) CaC_2O_4 .

14.3 Clasifica cada una de las siguientes semirreacciones como oxidación o reducción:

- a) $\text{Ca}(s) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq)$
- b) $\text{Fe}^{3+}(aq) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$
- c) $\text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{ClO}_3^-(aq)$
- d) $\text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{O}_2(g)$
- e) $\text{NO}_3^-(aq) \longrightarrow \text{NO}(g)$

14.4 El cloro y sus compuestos presentan estados de oxidación -1 , $+1$, $+3$, $+5$ y $+7$. ¿Cuáles de las siguientes especies pueden actuar como agentes oxidantes? ¿Cuáles como agentes reductores?

- a) HClO_2 ; b) ClO_4^- ; c) Cl^- ; d) ClO^- ; e) Cl_2O_7 .

14.5 Para cada una de las siguientes reacciones, identifica la especie oxidada, la especie reducida, el agente oxidante y el agente reductor. Ajusta las ecuaciones.

- a) $\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{I}^-(aq) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{I}_2(s)$
- b) $\text{ClO}_3^-(aq) + \text{S}^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Cl}^-(aq) + \text{S}(s) + \text{OH}^-(aq)$
- c) $\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + \text{Al}(s) \longrightarrow \text{Cr}(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s)$

14.6 Ajusta las siguientes ecuaciones en disolución básica:

- a) $\text{MnO}_4^-(aq) + \text{Cl}^-(aq) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + \text{ClO}^-(aq)$
- b) $\text{NO}_2^-(aq) + \text{Br}_2(l) \longrightarrow \text{NO}_3^-(aq) + \text{Br}^-(aq)$

14.7 Ajusta las siguientes ecuaciones:

- a) $\text{ClO}^-(aq) + \text{CrO}_2^-(aq) \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ (medio básico).
- b) $\text{KClO}_3(aq) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(aq) \longrightarrow \text{ClO}_2(g) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(aq)$
- c) $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$ (medio ácido).
- d) $\text{Bi}(s) + \text{HNO}_3(aq) \longrightarrow \text{Bi}_2\text{O}_5(s) + \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$
- e) $\text{Mn}^{2+}(aq) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{MnO}_4^-(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$ (medido ácido).
- f) $\text{H}_2\text{O}_2(aq) + \text{Fe}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{Fe}^{3+}(aq)$ (medio ácido).
- g) $\text{FeSO}_4(aq) + \text{KMnO}_4(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(aq) + \text{K}_2\text{SO}_4(aq) + \text{MnSO}_4(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$

electrólisis

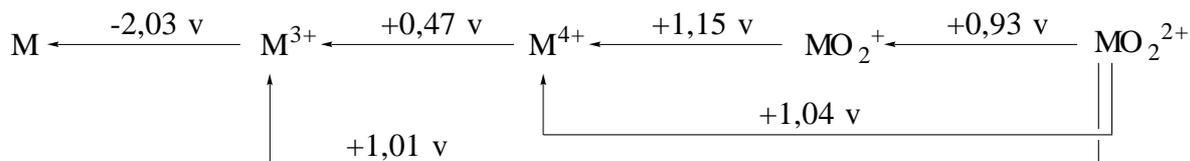
- 14.8 Establece qué productos se formarán en el ánodo y en el cátodo cuando se electrolizan disoluciones acuosas de los siguientes compuestos:
a) HI; b) CuCl_2 ; c) KOH; d) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; e) CoCl_2 .
- 14.9 Una forma de limpiar monedas (que contienen cobre parcialmente oxidado) en arqueología, consiste en colgar el objeto de un hilo de cobre unido al polo negativo de una batería, sumergirlo en una disolución de NaOH al 2,5% e introducir en la disolución un electrodo de grafito unido al terminal positivo. ¿Cuál es la reacción que tiene lugar en la moneda?

células galvánicas y electrolíticas

- 14.10 Compara el tipo de proceso químico, el signo del ánodo y del cátodo, y el sentido de circulación de la corriente eléctrica en las células electrolíticas y en las pilas galvánicas.
- 14.11 ¿Cuál es la función del puente salino en una célula galvánica?
- 14.12 Escribe las semirreacciones y la reacción de célula para cada una de las siguientes células:
a) $\text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(aq) || \text{Fe}^{3+}(aq), \text{Fe}^{2+}(aq) | \text{Pt}$
b) $\text{U}(s) | \text{U}^{3+}(aq) || \text{V}^{2+}(aq) | \text{V}(s)$
c) $\text{Cu}(s) | \text{Cu}^{2+}(aq) || \text{Cu}^+(aq) | \text{Cu}(s)$
d) $\text{Pt} | \text{Pb}^{4+}(aq), \text{Pb}^{2+}(aq) || \text{Sn}^{4+}(aq), \text{Sn}^{2+}(aq) | \text{Pt}$
e) $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}(aq), \text{Sn}^{2+}(aq) || \text{Sn}^{2+}(aq) | \text{Sn}(s)$
f) $\text{Au}(s) | \text{Au}^+(aq) || \text{Au}^{3+}(aq) | \text{Au}(s)$
- 14.13 Imagina una célula para cada una de las siguientes reacciones:
a) $\text{Cr}(s) + \text{Zn}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Cr}^{2+}(aq) + \text{Zn}(s)$
b) $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2\text{HCl}(aq)$
c) $\text{AgNO}_3(aq) + \text{KI}(aq) \longrightarrow \text{AgI}(s) + \text{KNO}_3(aq)$ (reacción de precipitación)
d) $\text{H}_3\text{O}^+(aq, \text{conc}_1) \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(aq, \text{conc}_2)$ (dilución)

potenciales normales de reducción

- 14.14 Ordena los siguientes elementos de acuerdo a su carácter reductor (usa los potenciales normales de reducción):
a) Cu, Zn, Cr, Fe; b) Li, Na, K, Mg.
- 14.15 Para las siguientes parejas, determina quién reducirá a quién en condiciones normales (usa los potenciales normales de reducción):
a) K^+/K y Na^+/Na ; b) Cl_2/Cl^- y Br_2/Br^- .
- 14.16 En base a los potenciales normales de reducción, determina si los siguientes metales pueden o no pueden ser depositados electroquímicamente a partir de una disolución acuosa:
a) Mn, b) Al, c) Ni, d) Au, e) Li.
- 14.17 A continuación se muestra un diagrama de potencial en el que se indican los potenciales normales de reducción para las semirreacciones entre los estados de oxidación de un elemento metálico hipotético M.



En condiciones normales:

- a) ¿reaccionará M con Ag^+ ?; b) ¿podrá el hierro metálico reducir al catión M^{3+} ?; c) ¿puede el cloro (Cl_2) oxidar al catión M^{3+} ?; d) ¿puede el estaño metálico reducir al catión M^{4+} ?; e) ¿reaccionarán M^{4+} y MO_2^{2+} ?; f) ¿desproporcionará espontáneamente MO_2^+ ?

ecuación de Nernst

- 14.18 Supongamos que hemos olvidado el signo de la ecuación de Nernst $E = E^\circ \pm (RT/nF)\ln Q$. ¿Qué argumentos puedes utilizar para elegir correctamente el signo? Piensa en el sentido en que debe variar E al aumentar la concentración/presión de los reactivos y en el que debe cambiar al aumentar la de los productos.
- 14.19 Calcula el potencial de los semisistemas $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ a $\text{pH} = 0$, $\text{pH} = 7$ y $\text{pH} = 14$.
- 14.20 ¿Cómo varía el potencial del semisistema $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ con el pH , si $p(\text{H}_2(\text{g})) = 1 \text{ atm}$? Diseña un método electroquímico para medir el pH de una disolución.
- 14.21 Discute la posibilidad de crear un medidor de presión basado en dos electrodos de hidrógeno.
- 14.22 ¿Cuál es la fuerza impulsora que crea una diferencia de potencial en una pila de concentración (una pila como la del ejercicio 14.13 e)? ¿Cuánto vale E° en una pila de concentración?
- 14.23 Un acumulador de plomo es una pila basada en el proceso $\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. ¿Por qué disminuye lentamente el voltaje mientras se va gastando?
- 14.24 Una pila níquel-cadmio se basa en el proceso $\text{Cd}(\text{s}) + \text{NiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$. ¿Por qué el voltaje permanece constante aunque se vaya gastando?

potencial y energía libre

- 14.25 Compara el signo de ΔG y de E para una pila y para una célula electrolítica. ¿Qué diferencia de potencial mínima hay que aplicar a una célula para que se produzca la electrólisis?
- 14.26 Compara los valores de ΔG y de E para las siguientes ecuaciones:
- a) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$
- b) $2\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cu}(\text{s})$

Problemas**células electrolíticas, cantidad de corriente y cantidad de materia**

- 14.1 Cuando se electroliza una disolución acuosa de NaCl
- a) ¿Qué cantidad de corriente se precisa para producir 0,015 mol de $\text{Cl}_2(\text{g})$ en el ánodo? ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$)
- b) ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente de 0,010 A para producir 0,015 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ en el cátodo?
- 14.2 Se electroliza una disolución de NaCl durante 80 minutos, con lo que se desprenden 5,0 litros de $\text{Cl}_2(\text{g})$ medidos en condiciones normales ($V_M = 22,4 \text{ l mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). Calcula:
- a) la cantidad de corriente que pasó por la disolución.
- b) la intensidad de la corriente.
- c) el volumen de gas desprendido en el cátodo durante el proceso en condiciones normales.
- 14.3 ¿Cuántos gramos de Zn metal ($M = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$) pueden depositarse en el cátodo al electrolizar cloruro de cinc fundido si hacemos pasar 0,010 A durante 1,00 h? ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).
- 14.4 Calcula las masas de $\text{Zn}(\text{s})$ ($M = 65,37 \text{ g mol}^{-1}$) y $\text{Cl}_2(\text{g})$ ($M = 70,906 \text{ g mol}^{-1}$) que se liberan en los electrodos de una célula electrolítica que contiene una disolución acuosa de cloruro de cinc, si se hacen pasar a través de ella 173673 C de corriente eléctrica ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).
- 14.5 Cuando se hidroliza en condiciones apropiadas una disolución acuosa de AgNO_3 , la reacción anódica es $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$, mientras que la catódica es $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$. En esta electrólisis observamos que en el cátodo se depositan 23,8 mg de $\text{Ag}(\text{s})$ ($M = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$). ¿Qué volumen de O_2 , medido en condiciones normales, se formará en el ánodo? ($V_M = 22,4 \text{ l mol}^{-1}$).

células galvánicas, cantidad de corriente y cantidad de materia

- 14.6 En una célula galvánica tiene lugar la reacción global $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$. ¿Durante cuánto tiempo podrá entregar 0,10 A al exterior si se consumen 1,50 g de $\text{Zn}(\text{s})$ ($M = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$)?

- 14.7 En un acumulador de plomo, la reacción anódica es $\text{Pb}(s) + \text{HSO}_4^-(aq) \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + \text{H}^+(aq) + 2e^-$. Una batería típica tiene una capacidad de 100 «amperios-hora», lo que significa que tiene capacidad química suficiente para entregar 100 amperios durante 1 hora, o 1 amperio durante 100 horas. ¿Qué masa de Pb ($M = 207,2 \text{ g mol}^{-1}$) se consumirá en el ánodo en este proceso?

potenciales normales

- 14.8 Si el E° de $\text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$ es 0,76 V,
- ¿cuál será el E° de $\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$?
 - ¿cuál es el E° de la reacción $\text{Zn}(s) + 2\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$?
 - ¿cuál es el E° de la reacción $\text{Zn}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{Zn}(s) + 2\text{H}^+(aq)$?
 - ¿en qué sentido será la reacción espontánea en condiciones normales?
- 14.9 Ajusta las siguientes reacciones y calcula su E° :
- $\text{Zn}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cl}^-(aq)$
si $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$;
 - $\text{Br}^-(aq) + \text{IO}_3^-(aq) + \text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Br}_2(l) + \text{I}_2(s) + \text{H}_2\text{O}$
si $E^\circ(\text{IO}_3^-, \text{H}^+/\text{I}_2) = 1,20 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$;
 - $\text{Br}_2(l) + \text{Cr}^{3+}(aq) \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + \text{H}^+(aq) + \text{Br}^-(aq)$
si $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$;
 - $\text{AuCl}_4^-(aq) + \text{I}_2(s) \longrightarrow \text{Au}(s) + \text{Cl}^-(aq) + \text{IO}_3^-(aq) + \text{H}^+(aq)$
si $E^\circ(\text{IO}_3^-, \text{H}^+/\text{I}_2) = 1,20 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 1,00 \text{ V}$.
- 14.10 Calcula el potencial normal de la reacción $\text{Fe}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{Fe}(s) + 2\text{H}^+(aq)$. ¿Es espontánea la reacción directa? [$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$].
- 14.11 Calcula el potencial de la pila galvánica que utiliza como sistemas redox Cr^{3+}/Cr y Ni^{2+}/Ni en condiciones normales [$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$].

ecuación de Nernst

- 14.12 Calcula el potencial del proceso $\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$ cuando $[\text{Mn}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$ y $\text{pH} = 5,0$ ($E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$).
- 14.13 Calcula el valor de $E(\text{H}^+/\text{H}_2(g))$, según la ecuación de Nernst, cuando:
- $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$;
 - $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $p(\text{H}_2) = 100 \text{ atm}$;
 - $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$.
 - $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $p(\text{H}_2) = 100 \text{ atm}$;
- 14.14 ¿Qué valor puede esperarse para $E(\text{Pb}^{2+}(aq)/\text{Pb}(s))$ en una disolución 0,015 M de Pb^{2+} , si $E^\circ(\text{Pb}^{2+}(aq)/\text{Pb}(s)) = -0,13 \text{ V}$?
- 14.15 ¿Cuál será el valor de E para la semirreacción $2\text{H}_2\text{O} + \text{HAsO}_2(aq) \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^-$, si $E^\circ = -0,56 \text{ V}$, cuando las concentraciones son $[\text{HAsO}_2] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,050 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$?
- 14.16 ¿Cuál será el valor de E para la reacción $\text{Pb}(s) + 2\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$, si $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$, cuando las concentraciones son $[\text{H}^+] = 0,010 \text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$ y $p(\text{H}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$?
- 14.17 El valor de E° para la reacción $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2(s) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{IO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq)$ es de 0,03 V. ¿Qué pH es necesario para que $E = 0,02 \text{ V}$, si mantenemos el resto de condiciones normales?
- 14.18 El potencial de la célula $\text{Ni}(s) | \text{Ni}^{2+}(aq) || \text{H}^+(aq) | \text{H}_2(g) | \text{Pt}(s)$ es 0,109 V. Si la concentración de la disolución de níquel es 0,100 M y la presión de hidrógeno es 1,0 atm ¿cuál es el pH de la disolución donde está sumergido el electrodo de platino? ($E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).

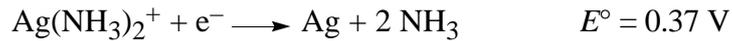
- 14.19 El potencial de la pila $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(0,020 \text{ M}) | \text{Cu}(\text{s})$, es 0,467 V. Calcula el pH de la disolución anódica si $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ es 0,34 V.
- 14.20 Suponiendo que todas las especies disueltas tienen concentración 1 M, ¿qué presión de hidrógeno sería necesaria teóricamente a 298 K para invertir la reacción $\text{Pb}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, si $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$? ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$)
- 14.21 Calcula la relación entre las concentraciones de Cr^{3+} y Cr^{2+} para que el potencial de la pila $\text{Fe}(\text{s}) | \text{Fe}^{2+}(1 \text{ M}) || \text{Cr}^{3+}(\text{aq}), \text{Cr}^{2+}(\text{aq}) | \text{Pt}$ sea de 0,10 V ($E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).

pilas de concentración

- 14.22 Se forma una pila con el electrodo normal $\text{Cl}_2(1 \text{ atm})/\text{Cl}^-(1 \text{ M})$, con $E^\circ = 1,36 \text{ V}$, y con el electrodo $\text{Cl}_2(1 \text{ atm})/\text{Cl}^-(0,010 \text{ M})$. ¿Cuál es el potencial de la pila? Determina ΔG para la reacción que tiene lugar.
- 14.23 Se construye una pila en la que un electrodo de Ag está sumergido en una disolución de Ag^+ 1,00 M y el otro electrodo de Ag en una disolución de Ag^+ $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Calcula el potencial de la pila ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).
- 14.24 Una pila está formada por dos electrodos de hidrógeno sumergidos en disoluciones de $\text{HCl}(\text{aq})$. Si el potencial de la pila es 0,177 V y la concentración de $\text{HCl}(\text{aq})$ en el cátodo es 0,0100 M, calcula la concentración de $\text{HCl}(\text{aq})$ en el ánodo ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).

potenciales rédox, energías libres y equilibrio químico

- 14.25 Calcula el potencial normal (E°), la energía libre normal (ΔG°) y la constante de equilibrio (K) de los siguientes procesos, indicando el sentido de circulación de los electrones si construyéramos una pila en condiciones normales ($T = 298 \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$):
- a) $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}$, $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;
- b) $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
- 14.26 Se prepara una pila formada por los pares Ag^+/Ag ($E^\circ = 0,80 \text{ V}$) y Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,345 \text{ V}$) con concentraciones iónicas 1 M. Se conectan y se espera a que la pila se agote.
- a) ¿Cuál es el potencial de la pila inicialmente?
- b) ¿Cuáles serán las concentraciones iónicas en el equilibrio? ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$)
- c) ¿Qué cantidad de corriente habrá suministrado, si el volumen de las disoluciones es de 1 litro?
- d) ¿Qué cantidad de corriente sería necesario pasar para recargar la pila?
- 14.27 La constante de equilibrio para la reacción $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ es de $5,0 \cdot 10^{25}$. Calcula el potencial normal de la pila ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).
- 14.28 Calcula la constante de equilibrio de los siguientes procesos:
- a) $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,89 \text{ V}$
- b) $2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$
 $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$
- c) $\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s})$
 $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$.
- 14.29 Calcula el valor del producto de solubilidad del cloruro de plata a 298 K, a partir de los siguientes potenciales normales de reducción medidos a la misma temperatura: $E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{aq})) = 0,7991 \text{ V}$, $E^\circ(\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,2225 \text{ V}$ ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).
- 14.30 Calcula la constante para el equilibrio $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$, sabiendo que $T = 298 \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ y



Soluciones a los Seminarios

- 14.1 a) No es rédox (ningún elemento cambia su estado de oxidación); b) Rédox, Ag es el agente reductor y HNO_3 es el agente oxidante; c) Rédox, Cl_2 es el agente reductor y el agente oxidante.
- 14.2 Se dan los estados de oxidación de cada elemento por orden de aparición en la fórmula: a) III+, II-; b) I+, V+, II-; c) VI+, I-; d) III+, II-; e) I+, VI+, II-; f) V+, I-; g) I+, IV+, II-; h) II+, II-; i) VII+; II-.
- 14.3 a) Oxidación; b) reducción; c) oxidación; d) oxidación; e) reducción.
- 14.4 Pueden actuar como oxidantes todas las especies en el que el cloro no esté en su estado de oxidación mínimo (I-), es decir todas salvo Cl^- . Pueden actuar como reductoras todas las especies en el que el cloro no esté en su estado de oxidación máximo (VII+), es decir todas salvo ClO_4^- y Cl_2O_7 .
- 14.5 a) $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s})$
 b) $\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{S}^{2-}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 3\text{S}(\text{s}) + 6\text{OH}^-(\text{aq})$
 c) $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$
- 14.6 a) $2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{Cl}^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{ClO}^-(\text{aq}) + 6\text{OH}^-(\text{aq})$
 b) $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 14.7 a) $3\text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{CrO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 3\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 b) $2\text{KClO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{ClO}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$
 c) $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$
 d) $6\text{Bi}(\text{s}) + 10\text{HNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow 3\text{Bi}_2\text{O}_5(\text{s}) + 10\text{NO}(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 e) $2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 10\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq})$
 f) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
 g) $10\text{FeSO}_4(\text{aq}) + 2\text{KMnO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{MnSO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 14.8 Ver la tabla de potenciales para saber qué procesos anódicos y catódicos son los más favorables.
- | | | | | | |
|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| | a) | b) | c) | d) | e) |
| Ánodo | I_2 | Cl_2 | O_2 | O_2 | Cl_2 |
| Cátodo | H_2 | Cu | H_2 | Ni | Co |
- 14.9 Reducción de óxido de cobre a cobre metálico.
- 14.10 Ver teoría.
- 14.11 Cerrar el circuito eléctrico mediante un conductor iónico.
- 14.12 a) $\text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq})$
 b) $3\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{U}(\text{s}) \longrightarrow 3\text{V}(\text{s}) + 2\text{U}^{3+}(\text{aq})$
 c) $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ (desproporcionación)
 d) $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Pb}^{4+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$
 e) $2\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Sn}(\text{s}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ (desproporcionación)
 f) $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{Au}(\text{s}) \longrightarrow 3\text{Au}^+(\text{aq})$ (comproporcionación)
- 14.13 a) $\text{Cr}(\text{s}) | \text{Cr}^{2+}(\text{aq}) || \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) | \text{Zn}(\text{s})$
 b) $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}(\text{s})$
 c) $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{AgI}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$
 d) $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}, \text{conc}_2) || \text{H}^+(\text{aq}, \text{conc}_1) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}(\text{s})$
- 14.14 De menor a mayor carácter reductor:
- | | | |
|----|--|-------|
| a) | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ | +0,34 |
| | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$ | -0,44 |
| | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$ | -0,76 |
| | $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}$ | -0,91 |
| b) | $\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$ | -2,36 |
| | $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$ | -2,71 |
| | $\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$ | -2,93 |
| | $\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$ | -3,05 |
- 14.15 a) K reducirá a Na^+ ; b) Br^- reducirá a Cl_2 .
- 14.16
- | | | |
|--|----------------------|-------------------------------|
| $\text{Au}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$ | $E^\circ = +1,69$ | Sí |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$ | $E^\circ = -0,25$ | Sí |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ | $E = -0,42$ a pH = 7 | |
| $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}$ | $E^\circ = -1,18$ | No (se obtiene H_2) |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$ | $E^\circ = -1,66$ | No (se obtiene H_2) |
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$ | $E^\circ = -3,05$ | No (se obtiene H_2) |

- 14.17 a) Sí ($E^\circ = 2,03 + 0,80 = 2,83$ V); b) No ($E^\circ = -2,03 + 0,44 = -1,59$ V); c) Sí ($E^\circ = -0,47 + 1,36 = 1,89$ V); d) Sí ($E^\circ = 0,47 + 0,14 = 0,61$ V); e) No ($E^\circ = -1,15 + 0,93 = -0,22$ V); f) Sí ($E^\circ = 1,15 - 0,93 = 0,22$ V)
- 14.18 Sabemos que al aumentar la concentración de productos, el potencial debe disminuir. Como al aumentar la concentración de productos, Q aumenta, para que el potencial disminuya, el signo tiene que ser negativo.
- 14.19 En ambos casos se trata realmente de dos semisistemas equivalentes y el potencial a cada pH es idéntico: a pH = 0 es 0, a pH = 7 es $-0,42$ V y a pH = 14 es $-0,83$ V. Obsérvese, sin embargo, que en condiciones normales el pH es 0 para el primer semisistema ($[H^+] = 1$ M) mientras que es 14 para el segundo ($[OH^-] = 1$ M).
- 14.20 $E = -0,059$ pH (a $T = 298,15$ K). Sumergiendo un electrodo de hidrógeno en la disolución y midiendo el potencial H^+ (concentración desconocida)/ $H_2(1$ atm) con respecto a un electrodo $H^+(1$ M), $H_2(1$ atm) en condiciones normales.
- 14.21 De forma análoga a la anterior, pero donde lo desconocido es ahora la presión de hidrógeno del primer electrodo.
- 14.22 La diferencia de concentración de los reactivos. En una pila de concentración E° vale cero.
- 14.23 Porque disminuyen las concentraciones de H^+ y HSO_4^- .
- 14.24 Porque todos los reactivos son sólidos o líquidos puros, cuya concentración no varía.
- 14.25 Pila: $\Delta G < 0$, $E > 0$; célula electrolítica: $\Delta G > 0$, $E < 0$. Hay que aplicar una diferencia de potencial que permita superar el potencial negativo del proceso.
- 14.26 Obsérvese que $E(b) = E(a)$, mientras que $\Delta G(b) = 2\Delta G(a)$.

Soluciones a los Problemas

- 14.1 a) $Q = 2,9 \cdot 10^3$ C; b) $t = 2,9 \cdot 10^5$ s.
- 14.2 a) $Q = 43000$ C; b) $I = 9,0$ A; c) $5,0$ l.
- 14.3 $m = 0,012$ g.
- 14.4 $58,83$ g de cinc y $63,8$ g de cloro.
- 14.5 $V = 1,24$ ml.
- 14.6 $t = 4,4 \cdot 10^4$ s.
- 14.7 $m = 3,87 \cdot 10^2$ g.
- 14.8 a) $-0,76$ V; b) $+0,76$ V; c) $-0,76$ V, d) en el sentido b).
- 14.9 a) $E^\circ = 2,12$ V; b) $E^\circ = 0,13$ V; c) $E^\circ = -0,26$ V; d) $E^\circ = -0,20$ V.
- 14.10 $E = -0,44$ V, no es espontánea.
- 14.11 $E^\circ = 0,49$ V.
- 14.12 $E = 0,67$ V.
- 14.13 a) $E = 0$; b) $E = -0,0592$ V; c) $E = -0,118$; d) $-0,177$ V.
- 14.14 $E = -0,18$ V.
- 14.15 $E = -0,20$ V.
- 14.16 $E = 0,22$ V.
- 14.17 pH = $-0,85$.
- 14.18 pH = $2,9$.
- 14.19 pH = $3,0$.
- 14.20 $p = 25 \cdot 10^3$ atm.
- 14.21 $[Cr^{3+}]/[Cr^{2+}] = 15,4$.
- 14.22 $E = 0,118$ V, $\Delta G = -22,8$ kJ mol $^{-1}$ (de Cl_2).
- 14.23 $E = 0,118$ V.
- 14.24 $1,00 \cdot 10^{-5}$ M.
- 14.25 a) $E^\circ = 0,36$ V, $\Delta G^\circ = -69,5$ kJ mol $^{-1}$, $K = 1,5 \cdot 10^{12}$, del cinc al cadmio; b) $E^\circ = 0,74$ V, $\Delta G^\circ = -357$ kJ mol $^{-1}$, $K = 3,8 \cdot 10^{62}$, del hierro al manganeso.
- 14.26 a) $E = 0,455$ V; b) $[Ag^+] = 2,4 \cdot 10^{-8}$ mol l $^{-1}$, $[Cu^{2+}] = 1,5$ mol l $^{-1}$; c) $96 \cdot 10^3$ C; d) $96 \cdot 10^3$ C.
- 14.27 $E^\circ = 0,76$ V.
- 14.28 a) $K = 4,41 \cdot 10^{18}$; b) $K = 10^{232}$; c) $K = 1,37 \cdot 10^{28}$.
- 14.29 $K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$ mol 2 l $^{-2}$.
- 14.30 $K = 5,1 \cdot 10^{-8}$.