# QUÍMICA 2º Bachillerato

# Reacciones Redox Electroquímica

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

# Índice general

1.	_	TO CICI (EX EE CILETICICI ( TOEE C C CICI (	<b>2</b>
	1.1.	NÚMERO DE OXIDACIÓN	2
	1.2.	REACCIONES REDOX	3
	1.3.	VALORACIONES REDOX	5
	1.4.	PROBLEMAS RESUELTOS	7
2.	PRO	OCESOS ELECTROQUÍMICOS 1	0
	2.1.	CELDAS ELECTROQUÍMICAS	.1
		2.1.1. POTENCIAL DE UNA FILA (FEM)	1
	2.2.	ELECTRÓLISIS	.3
		0.0.1 LEVEL DE EADADAY	9
		2.2.1. LEYES DE FARADAY	O

### Capítulo 1

## REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Las primeras teorías ponían de manifiesto que la oxidación se producia cuando una sustancia ganaba átomos de oxígeno y la reducción, cuando los perdía. Más adelante cuando empezarón a observarse este tipo de reacciones en ausencia de oxígeno se vio que la causa era la perdida (oxidación) o ganancia (reducción) de electrones. Debido a esta paridad, ambos fenomenos ocurren a la vez en este tipo de reacciones químicas, de ahí que se denominen **reacciones redox**.

### 1.1. NÚMERO DE OXIDACIÓN

Cada átomo de un compuesto se define por su estado de oxidación debido a los electrones ganados o perdidos con respecto al átomo aislado. Al número que indica este estado se denomina **número de oxidación** del elemento (carga eléctrica formal (no real) que se asigna a un átomo en un compuesto). Para asignar estos números de oxidación se siguen una serie de reglas:

- 1. En los iones monoatómicas el número de oxidación coincide con la carga del ion.  $S^{2-} \rightarrow -2$ ,  $Cl^{-} \rightarrow -1$ ,  $Fe^{2+} \rightarrow +2$ ,  $K^{+} \rightarrow +1$ , ....
- 2. El número de oxidación de todos los elementos libres es cero.  $N_2,$  Ca,  $P_4,\ldots$
- 3. El número de oxidación del hidrógeno en sus compuestos es +1, excepto en los hidruros metálicos que es -1.
- 4. El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2, salvo en los peroxidos que es -1 y en los compuestos con fluor que es +2.

- 5. El número de oxidación de los alcalinos es +1 y lo alcalinoterreos +2.
- 6. Para los halógenos, el n.o. es -1. Sin embargo, cuando el Cl, Br o I se combinan con el oxigeno o con un halógeno más electronegativo pueden tener n.o. positivos. ClF  $\rightarrow$  +1, -1
- 7. La suma algebraica de todos los números de oxidación de los átomos de una molécula es cero, cuando se trate de un ion entonces debe ser igual a la carga del ion.

NH<sub>3</sub>: 
$$(n.o.)N + 3(n.o.)H = 0 \Longrightarrow (n.o.)N = 0 - 3 = -3$$
  
ClO<sub>3</sub> :  $(n.o.)Cl + 3(n.o.)O = -1 \Longrightarrow (n.o.)Cl = -1 + 6 = 5$ 

A partir del número de oxidación de un elemento se puede decir que éste se oxida al aumentar su número de oxidación y se reduce si disminuye el número de oxidación. Un agente oxidante es una especie química que produce la oxidación de otra, llamado agente reductor, de esta forma el oxidante le quita electrones, aumenta su carga negativa y se reduce, el reductor por contra, cede electrones y se oxida. Las reacciones redox ocurren por parejas de oxidación-reducción llamadas pares redox.

$$Oxidante_1 + Reductor_1 \longrightarrow Reductor_2 + Oxidante_2$$

La fuerza de los pares redox da lugar a que si un reductor es fuerte su oxidante conjugado será débil y a la inversa, un oxidante fuerte trae consigo un reductor débil.

#### 1.2. REACCIONES REDOX

El ajuste de este tipo de reacciones se realiza mediante el método del ion-electrón, existen otros, como por ejemplo el método del número de oxidación, sin embargo el del ion-electrón pone de manifiesto la naturaleza electrónica de los procesos de oxidación-reducción (pilas galvánicas). Las etapas a seguir son las siguientes:

- 1. Se escribe la ecuación iónica sin ajustar y se identifican que átomos se oxidan y cuales se reducen. Para ello se identifican los átomos que experimentan variación en su número de oxidación.
- 2. Despues se escriben por separado las correspondientes semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.
- 3. Se ajusta en cada una de ellas el número de átomos de las especies, excepto el oxígeno y el hidrógeno, si aparecen:

- a) En medio ácido o neutro, el oxígeno se ajusta añadiendo  $\rm H_2O$  en el miembro de la semirreacción en el que sea necesario y  $\rm H^+$  para ajustar los hidrógenos.
- b) En medio básico añadimos 2OH<sup>-</sup> por cada átomo de oxígeno que falte y H<sub>2</sub>O para ajustar los hidrógenos.
- 4. El siguiente paso consiste en el ajuste de cargas ya que cada una de las semireacciones tiene que ser neutra, de ahí que añadamos el número de electrones necesarios en uno u otro miembro.
- 5. Se suman las dos semireacciones teniendo en cuenta que en la reacción iónica global no deben de existir electrones sueltos, por tanto se busca el mínimo común multiplo de las dos semireacciones y se multipla por el coeficiente necesario cada una de las semireacciones para que los electrones de una se vayan con los de la otra. En este paso también se eliminan las especies H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O que aparezcan en las semireacciones.
- 6. Por último, para solucionar el ajuste estequiométrico de la ecuación molecular se reemplazan las especies iónicas de la ecuación iónica global anterior por las especies moleculares que intervienen en el proceso, manteniendo los coeficientes estequiométricos determinados en las etapas anteriores. Es posible que en estas reacciones existan especies que no intervienen en el proceso redox y deban de ajustarse por tanteo.

Para ver como se tiene que aplicar estas normas a las reacciones electroquímicas vamos a ver dos ejemplos, uno de una reacción en medio ácido y otro en medio básico:

#### REDOX EN MEDIO ÁCIDO

$$\mathrm{MnO_2} + \mathrm{HCl} \rightarrow \mathrm{Cl_2} + \mathrm{MnCl_2} + \mathrm{H_2O}$$

El cloro se oxida desde el ion cloruro, Cl<sup>-</sup> hasta cloro molecular, Cl<sub>2</sub>, y el manganeso desde su óxido hasta el ion manganeso Mn<sup>2+</sup>. El agente reductor es el ácido clorhídrico y el oxidante el dióxido de manganeso.

$$Oxidaci\'on: 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$Reducci\'on: \quad {\rm MnO_2} + 4{\rm H}^+ + 2{\rm e}^- \rightarrow {\rm Mn^{2+}} + 2{\rm H_2O}$$

$$Ec.~i\'onica:~~2{\rm Cl^-} + {\rm MnO_2} + 4{\rm H^+} \rightarrow {\rm Cl_2} + {\rm Mn^{2+}} + 2\,{\rm H_2O}$$

$$\boxed{Ec.\ molecular: \quad \mathrm{MnO_2} + 4\mathrm{HCl} \rightarrow \mathrm{Cl_2} + \mathrm{MnCl_2} + 2\mathrm{H_2O}}$$

#### REDOX EN MEDIO BÁSICO

$$\mathrm{KMnO_4} + \mathrm{Na_2SO_3} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{MnO_2} + \mathrm{Na_2SO_4} + \mathrm{KOH}$$

En esta reacción el azufre se oxida desde el ion sulfito,  $SO_3^-$  hasta el ion sulfato,  $SO_4^{2-}$ . El permanganato  $MnO_4^-$ , gran agente oxidante, se reduce a su óxido  $MnO_2$ .

 $Oxidaci\'on: SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$ 

 $Reducci\'on: \quad \mathrm{MnO_4^-} + 2\mathrm{H_2O} + 3\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{MnO_2} + 4\mathrm{OH^-}$ 

Para realizar el ajuste electrónico tenemos que multiplicar la semireacción de oxidación por 3 y la semireacción de reducción por 2. De esta manera, la ecuación molecular queda completamente ajustada:

$$Ec.\ molecular: \quad 2\text{KMnO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$$

#### 1.3. VALORACIONES REDOX

Este tipo de reacciones de valoración se utilizan, al igual que las correspondientes valoraciones de ácido-base, como métodos de análisis cuantitativo. Cuando la reacción es completa se alcanza el punto de equivalencia, esto es:

#### número de equivalentes oxidante = número de equivalentes reductor

En reacciones redox para conocer el equivalente químico de un agente oxidante o reductor es necesario conocer la semirreacción redox en la que interviene, ya que es en esta donde se pone de manifiesto el número de electrones intercambiados en la oxidación o en la reducción.

El equivalente químico de un proceso redox se define como la masa de una sustancia expresada en gramos capaz de aceptar o ceder un mol de electrones. Así pues, el cálculo del equivalente químico de un agente oxidante o reductor, se limita a dividir la masa del mol de la sustancia considerada entre el número de electrones que capta o cede en la correspondiente semirreacción redox ajustada.

$$Peso\ equivalente = \frac{Peso\ molecular}{n^{\rm o}\ electrones} \Rightarrow n^{\rm o}\ equivalentes = n^{\rm o}\ moles \cdot n^{\rm o}\ electrones$$

La normalidad redox (N) se corresponde con el número de equivalentes de soluto por litro de disolución. De esta manera, la igualdad entre el número de equivalentes de oxidante y reductor en una valoración redox, se puede expresar mediante la expresión siguiente:

$$N_{ox}V_{ox} = N_{red}V_{red}$$

Sin embargo, al igual que ocurre con las reacciones ácido-base, el uso de la normalidad o de los equivalentes químicos está en desuso y actualmente, se tiende más al uso estequiométrico molar de las sustancias oxidantes o reductoras que intervienen en las reacciones de transferencia de electrones. Esto significa que calular el volumen de agente reductor u oxidante se puede realizar mediante los calculos estequiométricos habituales.

El uso de la normalidad y de los equivalentes químicos se límita a una petición expresa del problema de esas magnitudes.

#### 1.4. PROBLEMAS RESUELTOS

- 1. Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones:
  - a) Todas las reacciones de combustión son procesos redox.
  - b) El agente oxidante es la especie que dona electrones en un proceso redox.
  - c) El ánodo, en una pila, es el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación.
  - a) Verdadero. En las reacciones de combustión se producen los óxidos correspondiente a los elemento que forman parte de la sustancia a quemar, esto provoca quecambien sus números de oxidación.
  - b) Falso. El agente oxidante es la especie que se reduce y por tanto, acepta los electrones de la especie que se oxida.
  - c) Verdadero. El anodo, ya sea una pila o una celula, es siempre donde se produce la oxidación.
- 2. El monóxido de nitrógeno se puede obtener según la siguiente reacción:

$$Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

- a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
- b) Calcule la masa de cobre que se necesita para obtener 5 litros de NO medidos a  $750~\mathrm{mm}$  de Hg y  $40^{\circ}\mathrm{C}$ .

Datos: R=0,082  $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ . Masa atómica: Cu=63,5.

a) El Cu, es el agente reductor y se oxida cambiando su número de oxidación de 0 a +2, y el nitrógeno, que es el agente oxidante, se reduce desde +5 a +2. Una vez que conocemos que especies se oxidan y se reducen, pasamos hacer el ajuste en masa de cada semireacción para posteriormente hacer el ajuste electrónico entre las dos semireacciones.

$$\begin{aligned} Oxidaci\'on: \quad & Cu \to Cu^{+2} + 2e^- \\ Reducci\'on: \quad & NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \to NO + 2H_2O \end{aligned}$$

Si multiplicamos por 3 la oxidación y por 2 la semireacción de reducción conseguimos el ajuste electrónico y sumando, obtenemos la ecuación ionica global y posteriormente la molecular.

$$\begin{split} Ec.~i\'onica: & 3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} \\ Ec.~molecular: & 3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} \end{split}$$

b) Una vez que hemos ajustado por el método ión-electrón la reacción química, averiguar los gramos necesarios de Cu para obtener los 5 litros de NO se convierte en un mero cálculo estequiométrico. Se calculan los moles de monóxido de nitrógeno y después los gramos de cobre mediante relaciones estequiométricas.

Pasamos la presión a atmósferas, la temperatura a kelvin y procedemos al cálculo.

$$750 \ mmHg \cdot \frac{1 \ atm}{760 \ mmHg} = 0,98 \ atm \qquad T(K) = 40C + 273 = 313 \ K$$
 
$$n_{\rm NO} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,98 \cdot 5}{0,082 \cdot 313} = 0,19 \ moles \ \rm NO$$
 
$$0,19 \ moles \ \rm NO \cdot \frac{3 \ moles \ \rm Cu}{2 \ moles \ \rm NO} \cdot \frac{63,5 \ g \ \rm Cu}{1 \ moles \ \rm Cu} = 18,31 \ gramos \ \rm Cu$$

3. La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido:

$$\mathrm{MnO_4^-} \ + \ \mathrm{Fe^{2+}} \ \longrightarrow \ \mathrm{Mn^{2+}} \ + \ \mathrm{Fe^{3+}}$$

- a) Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón.
- b) Calcule la molaridad de una disolución de KMnO<sub>4</sub>, sabiendo que a partir de 50 mL de la misma se pueden obtener 0,34 moles de Fe<sup>3+</sup>.
- a) El Fe $^{2+}$ , se oxida a Fe $^{3+}$  y el Manganeso, en el MnO $_4^-$  se reduce a Mn $^{2+}$ .

$$\begin{aligned} Oxidaci\acute{o}n: \quad \mathrm{Fe^{2+}} \rightarrow \mathrm{Fe^{3+}} + 1\mathrm{e^{-}} \\ Reducci\acute{o}n: \quad \mathrm{MnO_4^-} + 8\mathrm{H^+} + 5\mathrm{e^{-}} \rightarrow \mathrm{Mn^{2+}} + 4\mathrm{H_2O} \end{aligned}$$

Si multiplicamos por 5 la semireacción de oxidación obtenemos la ecuación ionica global.

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

b) Mediante calculos estequiométricos calculamos los moles de  $\rm MnO_4^-$  y finlente la molaridad.

$$0,34 \ moles \ \mathrm{Fe^{2+}} \cdot \frac{1 \ mol \ \mathrm{MnO_{4}^{-}}}{5 \ moles \ \mathrm{Fe^{3+}}} = 0,068 \ moles \ \mathrm{MnO_{4}^{-}}$$
 
$$M = \frac{0,068 \ moles \ \mathrm{MnO_{4}^{-}}}{0,05 \ litros} = 1,36 \ molar$$

- 4. El dicromato de potasio oxida al yoduro de sodio en medio ácido sulfúrico formándose, entre otros, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de cromo (III) y yodo molecular.
  - a) Formule las semirreacciones de oxidación y reducción.
  - b) Formule la reacción iónica y diga cuáles son las especies oxidante y reductora.
  - c) Formule la reacción molecular.
  - d) Si tenemos 120 mL de disolución de yoduro de sodio y se necesitan para su oxidación 100 mL de disolución de dicromato de potasio 0,2 M, ¿cuál es la molaridad de la disolución de yoduro de sodio?
  - a) Sabiendo que es el Yoduro el que se oxida pasando a Yodo y que el dicromato pasa a  ${\rm Cr}^{3+}.$

$$\begin{aligned} Oxidaci\'on: \quad 2I^- \to I_2 + 2e^- \\ Reducci\'on: \quad Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \to 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{aligned}$$

 El agente oxidante es el dicromato y el agente reductor es el yoduro. La ecuación iónica, una vez ajustamos al semireacciones a nivel electrónico, queda

$$\mathrm{Cr_2O_7^{2-}\ +\ 6I^-\ +\ 14H^+\ \longrightarrow\ 3I_2\ +\ 2Cr^{3+}\ +\ 7H_2O}$$

c) Para la molecular tenemos que hacer un pequeño ajuste de los iones espectadores, en este caso del Na

$$K_2Cr_2O_7 + 6NaI + 7H_2SO_4 \ \longrightarrow \ 3Na_2(SO_4) + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 2I_2 + 2I_2$$

d) Realizamos los cálculos estequiométricos pertinentes,

$$0,1\ litros\ K_2Cr_2O_7\cdot \frac{0,2\ moles\ K_2Cr_2O_7}{1\ litro}\cdot \frac{6\ moles\ NaI}{1\ mol\ K_2Cr_2O_7} = 0,12\ moles\ NaI$$

$$M = \frac{0.12 \ moles \ \text{NaI}}{0.12 \ litros} = 1 \ molar$$

### Capítulo 2

# PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Un proceso electroquímico es una reacción redox mediante la cual se puede transformar la energía química en energía eléctrica o viceversa, la energía eléctrica en energía química; dependiendo esta diferencia de la espontaneidad o no espontaneidad del proceso electroquímico que se establezca.

Para medir la fuerza de un sistema redox tenemos que tener en cuenta la forma oxidada y reducida de una sustancia (Fe<sup>3+</sup>/Fe). Las fuerzas de estos sistemas es función de sus características estructurales, las magnitudes que miden estas fuerzas son  $\Delta G$  y  $K_{eq}$ , pero en reacciones redox en vez de utilizar la energía libre se utiliza el potencial del sistema que es facilmente medible mediante un galvanómetro y es función de  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -zFE_{pila} \qquad o \qquad \Delta G^0 = -zFE_{pila}^0$$

Siendo z el número de electrones intercambiados en la reacción redox, F la constante de Faraday que es la carga de un mol de electrones y E es la fuerza electromotriz (fem) o el potencial de la pila. Si recordamos, para que una reacción sea espontánea  $\Delta G < 0$ , por tanto, si el potencial de la pila es mayor que cero, la reacción redox será espontánea. La energía libre liberada en un proceso electroquímico y transformada en trabajo eléctrico se realiza en dispositivos denominados **pilas o celdas galvánicas**. Cuando hay que suministrar energía electrica para llevar a cabo un proceso electroquímico no espontáneo se lleva a cabo en **cubas o celdas electrolíticas**.

### 2.1. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Las celdas electroquímicas son dispositivos formados por dos electrodos sumergidos en una disolución determinada. Los electrodos están interconectados mediante un circuito eléctrico externo, y las disoluciones mediante un dispositivo poroso o un puente salino (tubo en forma de U que contiene una disolución salina) que permite el paso de iones y por tanto la compensación del exceso o defecto de carga producido por el paso de electrones en el circuito externo.

Por convenio, el electrodo en que se produce la oxidación se denomina ánodo y en el que ocurre la reducción se denomina cátodo, independientemente de que sean electrodos de una pila galvánica o de una pila electrolítica. Por tanto, los electrones circulan desde el ánodo hasta el cátodo a traves de un circuito eléctrico externo. El diagrama de una pila se representa de la siguiente forma:

$$Fe(s)|FeSO_4(ac)||CuSO_4(ac)||Cu(s)|$$

A la izquierda se pone la reacción del ánodo y a la derecha la del cátodo, ambas en el sentido correspondiente a su semireacción. La barra vertical indica un cambio de fase entre las sustancias que separa y la doble barra vertical representa el tabique poroso o puente salino. En algunas ocasiones tambien se pone la concentración de las especies en disolución y otras veces, tan sólo se ponen los iones en disolución.

La notación de la pila anterior supondría las siguientes reacciones:

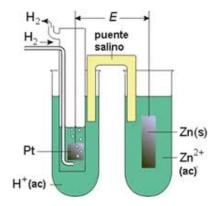
$$\acute{A}nodo(oxidaci\acute{o}n): Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
  
 $C\acute{a}todo(reducci\acute{o}n): Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$ 

En una pila galvánica el polo positivo es el cátodo y el negativo el ánodo, sin embargo, en una pila electrolítica el polo positivo corresponde al ánodo y el negativo al cátodo.

### 2.1.1. POTENCIAL DE UNA FILA (FEM)

La fem de una pila generada por una reacción química depende de las sustancias que intervienen en las reacciones del electrodo, de sus concentraciones, de la presión y de la temperatura. Cuando estas concentraciones sean igual a la unidad, la presión 1 atmosfera y la temperatura 25 °C se define el potencial estandar de electrodo,  $E^0$ . Para medir el potencial de un electrodo hay que combinarlo con otro para formar una pila, el electrodo de referencia es el electrodo estandar de hidrógeno, asignandole a éste un potencial arbitrario de 0 voltios.

El electrodo normal de hidrógeno es un electrodo de gas que consiste en una lámina de platino (adsorve  $H_2$  y hace reversible la reacción del electrodo) en contacto con  $H_2$  gaseoso a 1 atm y sumergido en una disolución 1 M de iones  $H^+$ . Según actúe como ánodo o cátodo en una pila, las reacciones que tendrán lugar en el electrodo de hidrógeno podrán ser:



ÁNODO (oxidación): 
$${\rm H_2} \rightarrow 2{\rm H^+} + 2e -$$
  
CÁTODO (reducción):  $2{\rm H^+} + 2e - \rightarrow {\rm H_2}$ 

Para medir el potencial relativo de cualquier electrodo aislado habrá que recoger la fem de dicho electrodo, el de hidrógeno y si en el electrodo objeto de medida se produce la oxidación o la reducción. La diferencia de potencial medida en esas condiciones nos daría un valor de  $\Delta E^0_{pila} = E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo}$ , teniendo en cuenta que el electrodo de  ${\rm H_2}$  puede actuar como ánodo o como cátodo.

Así, si el potencial de la pila es positivo, el metal tendrá más tendencia a reducirse que los H<sup>+</sup>, sin embargo, si el potencial de la pila es menor que cero, significa que el metal podrá ser oxidado por los H<sup>+</sup> presentes en la disolución.

Los potenciales estándar de reducción están tabulados, un electrodo reducirá a todos aquellos que estén situados por encima de él y será reducido por todos los que están por debajo.

Por tanto, el agente oxidante es el electrodo de mayor potencial  $(F_2)$  y el agente reductor más fuerte será el que tenga menor potencial (Li). La fem o potencial de la pila vendará dada por:

$$E_{pila}^0 = E_{c\acute{a}todo}^0 - E_{\acute{a}nodo}^0$$

entonces,

- Si  $\Delta E^0 > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0 \rightarrow$  el proceso es espontáneo.
- $\blacksquare$  Si  $\Delta E^0 < 0 \ \to \ \Delta G^0 > 0 \ \to {\rm el}$  proceso es no espontáneo.

### 2.2. ELECTRÓLISIS

Se denomina **electrólisis** al conjunto de reacciones químicas que se producen en los electrodos introducidos en la disolución de un electrolito debidas a la aplicación de un potencial suficiente. La conducción la realizan los iones positivos y negativos y siempre va unido a un cambio químico que tiene lugar en los electrodos. Es decir, es la reacción electroquímica contraria a la que se produciría espontáneamente, en este caso, la energía eléctrica se transforma en energía química.

Para posibles cálculos electrolíticos tenemos que tener en cuenta la relación entre la intensidad de corriente que circula por la pila y la carga eléctrica  $(Q = I \cdot t)$  y la relación entre la cantidad en moles de electrones que circulan por la pila y la cantidad en moles de una sustancia sólida depositada en los electrodos. Así, en una reacción tipo

$$Z^{m+}(aq) + m e^- \rightarrow Z(s)$$

La carga total que debe pasar por la celda electrolítica para producir 1 mol de Z es m moles de electrones. Estos estudios fueron desarrollados por Faraday (1834) y sus leyes marcan los procesos cuantitativos de los procesos electrolíticos.

#### 2.2.1. LEYES DE FARADAY

- 1. La masa de una sustancia liberada es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa (o a la intensidad de corriente y al tiempo que circula  $Q = I \cdot t$ ).
- 2. Las masas de distintas sustancias, liberadas por la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a los pesos equivalentes de las mismas. Donde la cantidad de electricidad necesaria para depositar o liberar un equivalente químico de cualquier sustancia es siempre constante e igual a 96487 culombios (1 Faraday). Esta cantidad recibe el nombre de constante de Faraday ( $F=96487~\frac{C}{mol^{-1}}$ ) y el equivalente químico viene dado por  $M_{eq}=\frac{masa~atómica}{n^{\rm o}~de~electrones}$ .

Si reunimos estas tres leyes podemos llegar a conocer la cantidad de materia depositada en un electrodo como,

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot M_{eq}$$

#### 2.3. PROBLEMAS RESUELTOS

- 1. Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares de reducción siguientes, E°(Hg²+/Hg)=0'27 V y E°(Cu²+/Cu)=0'34 V:
  - a) ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir?
  - b) Escriba las semirreacciones y la reacción global de esa pila.
  - c) Indique cuál es el cátodo, el ánodo y sus signos.
  - a) La pila que podríamos construir debería ser aquella que en el cátodo se encontrará el par con mayor potencial de reducción y en el ánodo el de menor potencial.

$$E_{pila} = E_{catodo}^{0} - E_{anodo}^{0} = E_{Cu}^{0} - E_{Hq}^{0} = 0,07 V$$

b) Semireacciones:

$$\acute{A}NODO$$
 (oxidación) : Hg  $\rightarrow$  Hg<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>  
  $C\acute{A}TODO$  (reducción) : Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  Cu

$$REACCION GLOBAL: Cu^{2+} + Hg \rightarrow Cu + Hg^{2+}$$

- c) El ánodo (polo negativo) es el electrodo de mercurio y el cátodo (polo positivo) el de cobre.
- 2. Para platear un objeto se ha estimado que es necesario depositar 40 g de plata.
  - a) Si se realiza la electrolisis de una disolución acuosa de sal de plata con una corriente de 2 amperios ¿cuánto tiempo se tardará en realizar el plateado?
  - b) ¿Cuántos moles de electrones han sido necesarios para ello?

Datos: F=96500 C. Masa atómica: Ag=108.

a) Utilizado las leyes de Faraday para la electrolísis hallamos el tiempo necesario para el plateado. El masa equivalente de la plata es el mismo que la masa atómica.

$$M_{eq} = \frac{Masa\ molecular\ Ag}{n\'umero\ electrones} = \frac{108}{1} = 108\ \frac{g}{eq}$$

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot M_{eq} \implies t = \frac{m \cdot 96500}{I \cdot M_{eq}} = 17870 \ segundos$$

b) Los moles de electrones podemos hallarlos viendo la reducción de la plata. La estequiometría es 1 a 1 y se necesitaran los mismos moles de electrones que de plata.

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

$$40~g~Ag \cdot \frac{1~mol~Ag}{108~g~Ag} \cdot \frac{1~mol~electrones}{1~mol~Ag} = 0,37~moles~electrones$$

- 3. El estaño metálico, en presencia de ácido clorhídrico, es oxidado por el dicromato de potasio  $(K_2Cr_2O_7)$  a cloruro de estaño (IV) reduciéndose el dicromato a Cr (III).
  - a) Ajuste, por el método del ión-electrón, la ecuación molecular completa.
  - b) Calcule la riqueza en estaño de una aleación si un gramo de la misma una vez disuelta se valora, en medio ácido clorhídrico, con dicromato de potasio 0,1 M, gastándose 25 mL del mismo.

Masa atómica: Sn=119

a) Primero se formula la ecuación química y se observa que elementos cambian de estado de oxidación.

$$\operatorname{Sn} + \operatorname{K_2Cr_2O_7} + \operatorname{HCl} \to \operatorname{SnCl_4} + \operatorname{Cr^{3+}}$$

El Sn se oxida cambiando su número de oxidación de 0 a +4 y el dicromato se reduce desde +6 a +3.

$$Oxidaci\'on: \operatorname{Sn} \to \operatorname{Sn}^{+4} + 4\mathrm{e}^{-}$$

$$Reducci\'on: \quad \mathrm{Cr_2O_7^{2-}} + 14\mathrm{H^+} + 6\mathrm{e^-} \rightarrow 2\mathrm{Cr^{+3}} + 7\mathrm{H_2O}$$

Si multiplicamos por 3 la oxidación y por 2 la semireacción de reducción conseguimos el ajuste electrónico y sumando obtenemos la ecuación ionica global. La ecuación molecular debe ser ajustada por elementos que participan en reactivos.

$$Ec.\ i\acute{o}nica: \quad 3{\rm Sn} + 2{\rm Cr_2O_7^{2-}} + 28{\rm H^+} \rightarrow 3{\rm Sn^{4+}} + 4{\rm Cr^{3+}} + 14{\rm H_2O}$$

$$Ec.\ molecular: \quad 3\mathrm{Sn} + 2\mathrm{K}_2\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_7 + 28\mathrm{HCl} \rightarrow 3\mathrm{SnCl}_4 + 4\mathrm{CrCl}_3 + 14\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 4\mathrm{KCl}_3 + 14\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 14\mathrm{KCl}_3 + 14\mathrm{KCl}_3 + 14\mathrm{KCl}_3 + 14\mathrm{KCl}_3 + 14\mathrm{KCl}_3 + 14\mathrm{K$$

 b) Una vez ajustada, este apartado se convierte en un ajuste estequiométrico.

$$0,025\ L\ dis. \cdot \frac{0,1\ mol\ \mathrm{K_2Cr_2O_7}}{1\ Litro} \cdot \frac{3\ moles\ \mathrm{Sn}}{2\ moles\ \mathrm{K_2Cr_2O_7}} \cdot \frac{119\ g\ \mathrm{Sn}}{1\ mol\ \mathrm{Sn}} = 0,446\ g\ \mathrm{Sn}$$

La riqueza de la muestra es,

% 
$$Riqueza = \frac{0,446 \ g \ Sn}{1 \ g \ Sn} \cdot 100 = 44,6 \%$$

- 4. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
  - a) En una pila galvánica, la reacción de reducción tiene lugar en el ánodo.
  - b) En la pila Daniell, la reducción de los cationes Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> tiene lugar en el polo positivo de la pila.
  - c) En una pila galvánica, el polo negativo recibe el nombre de cátodo.
  - d) En la pila Daniell, la oxidación del Zn tiene lugar en el ánodo.
  - a) Falso. La reacción de reducción siempre tienen lugar en el cátodo, independientemente de que tengamos una pila galvánica o una célula lectrolítica.
  - b) Verdadero. La pila Daniell es una pila galvánica, los iones Cu<sup>2+</sup> se reducen a Cu en el cátodo y éste, es el polo positivo de la pila.
  - c) Falso. En una pila galvánica el polo positivo es el cátodo y el negativo el ánodo.
  - d) Verdadero. El Zn tiene un menor potencial que el cobre y por tanto, se oxida. Esta oxidación tiene lugar en el ánodo.