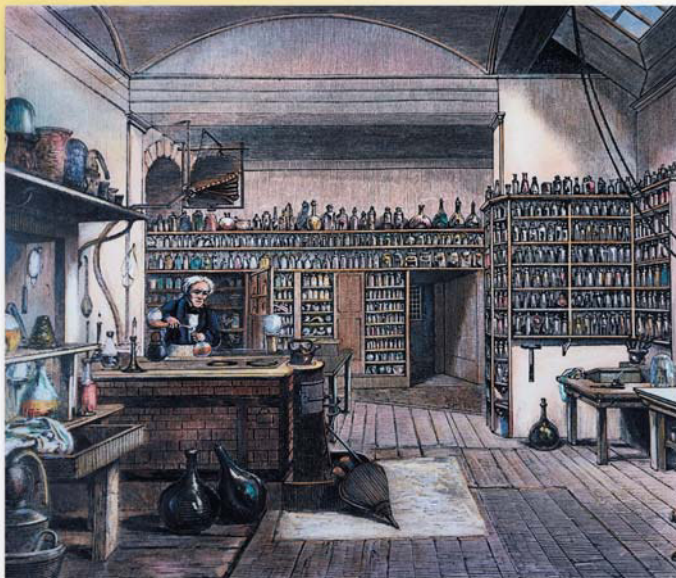


Electroquímica



Michael Faraday trabaja en su laboratorio. Faraday es considerado como el más grande científico experimental del siglo XIX.

Sumario

- 18.1 Reacciones redox
- 18.2 Celdas galvánicas
- 18.3 Potenciales estándar de reducción
- 18.4 Termodinámica de las reacciones redox
- 18.5 Efecto de la concentración sobre la fem de la celda
- 18.6 Baterías
- 18.7 Corrosión
- 18.8 Electrólisis

Avance del capítulo

- Iniciaremos con una revisión de las reacciones redox y con el estudio de los métodos de balanceo de ecuaciones que describen estos procesos. (18.1)
- Después, examinaremos los puntos básicos de las celdas galvánicas. (18.2)
- Aprenderemos a determinar los potenciales estándar de reducción con base en el electrodo estándar de hidrógeno y a utilizarlos para calcular la fem de una celda y, en consecuencia, la espontaneidad de una reacción de la celda. Existe una relación entre la fem de una celda, el cambio en la energía libre estándar de Gibbs, y la constante de equilibrio para la reacción de la celda. (18.3 y 18.4)
- Veremos que la fem de una celda en condiciones de estado no estándar se puede calcular mediante la ecuación de Nernst. (18.5)
- Examinaremos varias clases comunes de baterías y la operación de las celdas de combustible. (18.6)
- Después estudiaremos un proceso electroquímico espontáneo, la corrosión, y aprenderemos las formas de evitarlo. (18.7)
- Por último, exploraremos las reacciones electroquímicas no espontáneas, la electrólisis, y analizaremos los aspectos cuantitativos de los procesos electrolíticos. (18.8)

La energía eléctrica es una de las formas de energía de mayor importancia práctica para la vida contemporánea. Un día sin energía eléctrica, ya sea por fallas de la compañía que suministra la luz o por falta de baterías, es inconcebible en nuestra sociedad tecnológica. El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química es la electroquímica.

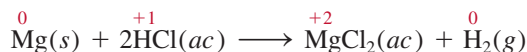
Los procesos electroquímicos son reacciones redox, donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea. A este último proceso se le conoce como electrólisis.

En este capítulo se explican los fundamentos y las aplicaciones de las celdas galvánicas, la termodinámica de las reacciones electroquímicas, y las causas y la prevención de la corrosión por medios electroquímicos. También se analizan algunos procesos electrolíticos simples y los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

18.1 Reacciones redox

La **electroquímica** es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad, o donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química no espontánea. Aunque las reacciones redox se estudiaron en el capítulo 4, es conveniente revisar algunos de los conceptos básicos que vuelven a aparecer en este capítulo.

En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra. La reacción entre el magnesio metálico y el ácido clorhídrico es un ejemplo de una reacción redox:



Recuerde que los números que aparecen encima de los símbolos de los elementos indican sus números de oxidación. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se distingue por un aumento en su número de oxidación. La reducción de un elemento implica disminución en su número de oxidación debida a la ganancia de electrones. En la reacción anterior, el Mg metálico se oxida y los iones H^+ se reducen; los iones Cl^- son espectadores.

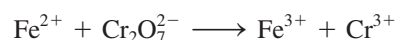
En la sección 4.4 se presentan las reglas para la asignación de los números de oxidación.

Balanceo de las ecuaciones redox

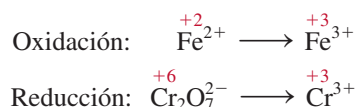
Las ecuaciones para las reacciones redox como la anterior son relativamente fáciles de balancear. Sin embargo, en la práctica nos enfrentamos con reacciones redox más complejas en las que participan oxianiones como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), permanganato (MnO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}). En principio, podemos balancear cualquier reacción redox utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7, pero si se emplean los métodos especiales para manejar las reacciones redox, es más fácil visualizar los procesos de transferencia de electrones. En esta sección analizaremos uno de ellos, el llamado *método del ion-electrón*. En este método la reacción global se divide en dos semirreacciones: la reacción de oxidación y la de reducción. Las ecuaciones de estas dos semirreacciones se balancean por separado y luego se suman para obtener la ecuación global balanceada.

Supongamos que se nos pide balancear la ecuación que representa la oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} por iones dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en medio ácido. Como resultado, los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reducen a iones Cr^{3+} . Para balancear la ecuación seguimos estos pasos:

Paso 1: Escriba la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.



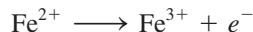
Paso 2: La ecuación se divide en dos semirreacciones.



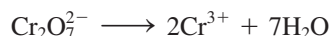
Paso 3: Cada semirreacción se balancea de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Para las reacciones que se llevan a cabo en un medio ácido, se agrega H_2O para balancear los átomos de O, y H^+ para balancear los átomos de H.

En una semirreacción de oxidación, los electrones aparecen como un producto; en una semirreacción de reducción, los electrones aparecen como un reactivo.

La semirreacción de oxidación: los átomos ya están balanceados. Para balancear la carga se agrega un electrón al lado derecho de la flecha.



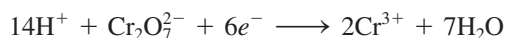
Semirreacción de reducción: como la reacción tiene lugar en un medio ácido, para balancear los átomos de O se agregan siete moléculas de H_2O al lado derecho de la flecha:



Para balancear los átomos de H, agregamos 14 iones H^+ al lado izquierdo de la ecuación:

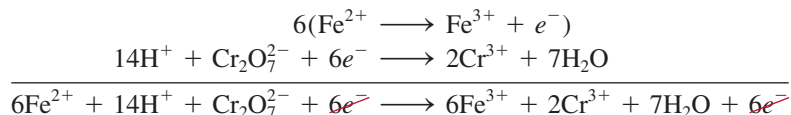


Ahora hay 12 cargas positivas del lado izquierdo y sólo seis cargas positivas del lado derecho. Por ende, agregamos seis electrones del lado izquierdo de la ecuación.

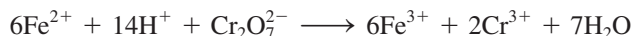


Paso 4: Se suman las dos semirreacciones y se balancea la ecuación final por inspección. Los electrones en ambos lados de la ecuación se deben cancelar. Si las semirreacciones de oxidación y reducción contienen diferentes números de electrones, tendremos que multiplicar una o las dos semirreacciones para igualar el número de electrones.

Aquí tenemos un electrón para la semirreacción de oxidación y seis electrones para la semirreacción de reducción, así que necesitamos multiplicar la semirreacción de oxidación por seis y escribir



Los electrones se cancelan en ambos lados, y queda únicamente la ecuación iónica neta balanceada:



Paso 5: Se verifica que la ecuación contenga el mismo tipo y número de átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.

La inspección final muestra que la ecuación resultante está “atómica” y “eléctricamente” balanceada.

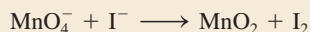
En las reacciones en medio básico los átomos se balancean, como se hizo en el paso 4 para un medio ácido. Luego, por cada ion H^+ debemos agregar un número igual de iones OH^- en *ambos* lados de la ecuación. En el mismo lado de la ecuación donde aparezcan iones H^+ y OH^- , éstos se pueden combinar para dar agua. El ejemplo 18.1 muestra el uso de este procedimiento.

Ejemplo 18.1

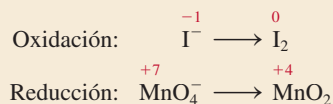
Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion permanganato (MnO_4^-) en una disolución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso(IV) (MnO_2).

Estrategia Siga el procedimiento anterior para el balanceo de las ecuaciones redox. Observe que la reacción tiene lugar en un medio básico.

Solución Paso 1: La ecuación sin balancear es



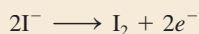
Paso 2: Las dos semirreacciones son



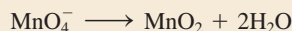
Paso 3: Se balancea cada semirreacción de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Se balancean primero los átomos de I en la semirreacción de oxidación:



Para balancear las cargas, agregamos dos electrones al lado derecho de la ecuación:



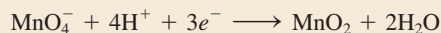
En la semirreacción de reducción, añadimos dos moléculas de H_2O del lado derecho de la ecuación para balancear los átomos de O:



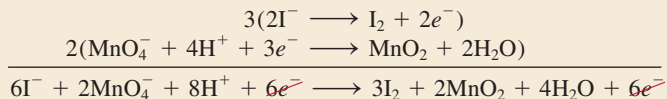
Para balancear los átomos de H, añadimos cuatro iones H^+ del lado izquierdo de la ecuación:



Hay tres cargas netas positivas a la izquierda, así que agregamos tres electrones al mismo lado para balancearlas:



Paso 4: Después se suman las semirreacciones de reducción y oxidación para llegar a la reacción global. Para igualar el número de electrones, la semirreacción de oxidación se multiplica por 3 y la semirreacción de reducción se multiplica por 2:



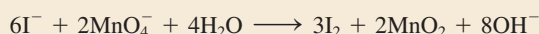
Los electrones en ambos lados se cancelan y sólo queda la ecuación iónica neta:



Ésta es la ecuación balanceada en un medio ácido. Sin embargo, como la reacción se lleva a cabo en un medio básico, por cada ion H^+ necesitamos agregar una cantidad de iones OH^- igual en ambos lados de la ecuación:



Por último, al combinar los iones H^+ y OH^- para formar agua, obtenemos

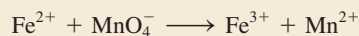


(continúa)

Problemas similares: 18.1, 18.2.

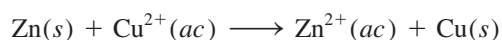
Paso 5: Una comprobación final demuestra que la ecuación está balanceada en cuanto a los átomos y las cargas.

Ejercicio de práctica Balancee por el método de ion-electrón la siguiente ecuación para la reacción en medio ácido:



18.2 Celdas galvánicas

En la sección 4.4 vimos que al sumergir una pieza de zinc metálico en una disolución de CuSO_4 , el metal se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico (vea la figura 4.10):



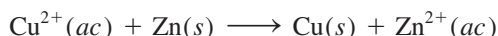
Los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Zn) al agente oxidante (Cu^{2+}) en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (por ejemplo, un alambre metálico). A medida que progresa la reacción, se establece un flujo constante de electrones que genera electricidad (esto es, produce trabajo eléctrico como el que impulsa a un motor eléctrico).

Una **celda galvánica** o **voltaica** es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. (Se le llama así en honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo.) Los componentes fundamentales de las celdas galvánicas se ilustran en la figura 18.1. Una barra de zinc metálico se sumerge en una disolución de ZnSO_4 y una barra de cobre se sumerge en una disolución de CuSO_4 . El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn^{2+} y la reducción de Cu^{2+} a Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo. Las barras de zinc y cobre serían los *electrodos*. Esta distribución particular de electrodos (Zn y Cu) y de disoluciones (ZnSO_4 y CuSO_4) se conoce como “celda de Daniell”. En una celda galvánica, el **ánodo** es, por definición, *el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación*, y el **cátodo** es *el electrodo donde se efectúa la reducción*.

En la celda de Daniel, *las reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos*, es decir, las **reacciones de semicelda**, son:



Observe que los iones Cu^{2+} reaccionarán directamente con la barra de zinc, a menos que las disoluciones estén separadas:



pero no se obtendría trabajo eléctrico útil.

Para completar el circuito eléctrico, las disoluciones se deben conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los cationes y los aniones desde un compartimiento al otro. Este requisito se cumple con un *punte salino*, que en su forma más simple se trata de un tubo, en forma de U invertida, lleno con una disolución de un electrólito inerte como KCl o NH_4NO_3 , cuyos iones no reaccionarán con los iones de la disolución o con los electrodos (vea la figura 18.1). Durante el curso de la reacción redox global, los electrones fluyen externamente desde el ánodo (electrodo de Zn) hacia el cátodo (electrodo de

Animación
Celdas galvánicas

Animación
Generación de corriente
desde una celda voltaica

Animación
La celda voltaica Cu/Zn

Alfabéticamente un ánodo precede al cátodo y la oxidación a la reducción. Por lo tanto, el ánodo es donde ocurre la oxidación y el cátodo es donde tiene lugar la reducción.

Las reacciones de semicelda son similares a las semireacciones que se analizaron con anterioridad.

Animación
Operación de celda voltaica

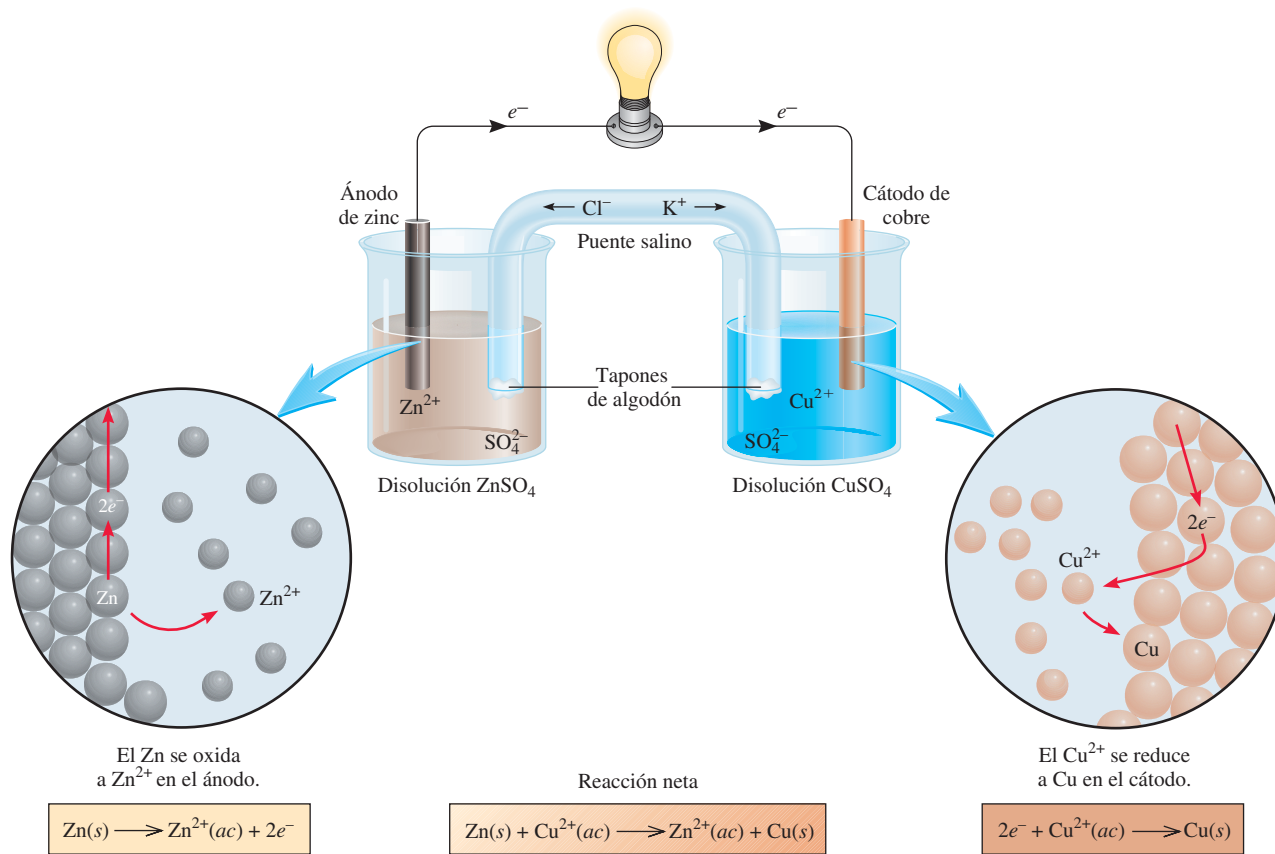


Figura 18.1 Una celda galvánica. El puente salino (un tubo en forma de U invertida), que contiene una disolución de KCl, proporciona un medio eléctricamente conductor entre ambas disoluciones. Las aperturas del tubo en forma de U están tapadas con pedazos de algodón para impedir que la disolución de KCl fluya hacia los contenedores mientras permiten que pasen los aniones y los cationes. La bombilla se enciende cuando los electrones fluyen externamente del electrodo de Zn (ánodo) al electrodo de Cu (cátodo).

Cu). En la disolución, los cationes (Zn^{2+} , Cu^{2+} y K^{+}) se mueven hacia el cátodo y los aniones (SO_4^{2-} y Cl^{-}) se dirigen hacia el ánodo. Sin el puente salino, pronto se acumularían cargas positivas en el compartimiento del ánodo (por la formación de iones Zn^{2+}) y cargas negativas en el del cátodo (cuando parte de los iones Cu^{2+} se reduzcan a Cu), impidiendo que la celda funcione.

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional, o al flujo de gas desde una zona de presión elevada a una de presión baja. Experimentalmente *la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo* se mide en forma experimental con un voltímetro (figura 18.2). El voltaje a través de los electrodos de una celda galvánica se llama *voltaje de la celda* o *potencial de la celda*. Otro término común para el voltaje de la celda es *fuerza electromotriz* o *fem* (E), que, a pesar de su nombre, es una medida del voltaje, no de la fuerza. Veremos a continuación que el voltaje de una celda depende no sólo de la naturaleza de los electrodos y los iones, sino también de las concentraciones iónicas y la temperatura a la que opera la celda.

La notación convencional para representar las celdas galvánicas es un *diagrama de celda*. Para la celda de Daniell, que se ilustra en la figura 18.1, y suponiendo que las concentraciones de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} son de 1 M, el diagrama de la celda es:



Figura 18.2 Disposición práctica de la celda galvánica descrita en la figura 18.1. Observe que el tubo en forma de U (puente salino) conecta los dos vasos de precipitados. Cuando las concentraciones de ZnSO_4 y CuSO_4 son 1 molar (1 M) a 25°C , el voltaje de la celda es de 1.10 V. Ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medición de voltaje.



La línea vertical simple representa los límites de las fases. Por ejemplo, el electrodo de zinc es un sólido y los iones Zn^{2+} (del ZnSO_4) están en disolución. Para representar el límite de las fases se traza una línea entre Zn y Zn^{2+} . La doble línea vertical representa el puente salino. Por convención, el ánodo se escribe primero a la izquierda y los demás componentes aparecen en el mismo orden en que se encontrarían al moverse del ánodo al cátodo.

18.3 Potenciales estándar de reducción

La elección de una referencia arbitraria para medir el potencial del electrodo es análoga a elegir la superficie del océano como punto de referencia para determinar la altitud, que es de 0 m, y después referirse a cualquier altitud terrestre como de cierto número de metros por encima, o por debajo del nivel del mar.

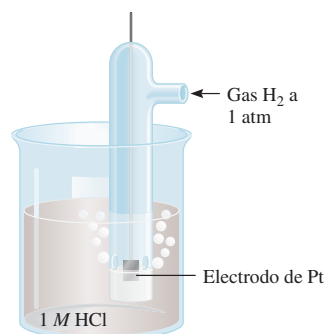


Figura 18.3 Electrodo de hidrógeno que opera en condiciones de estado estándar. El gas hidrógeno a 1 atm se burbujea a través de una disolución de HCl 1 M. El electrodo de platino es parte del electrodo de hidrógeno.

Cuando las concentraciones de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} son de 1.0 M, encontramos que el voltaje o fem de la celda de Daniell es de 1.10 V a 25°C (vea la figura 18.2). Este voltaje debe tener una relación directa con las reacciones redox, pero ¿cómo? Así como la reacción global de la celda puede considerarse como la suma de dos reacciones de semicelda, es posible tratar la fem medida en la celda como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu. Conociendo uno de ellos, el otro se obtiene por sustracción (de 1.10 V). Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero si arbitrariamente asignamos el valor de cero a un electrodo particular, éste se puede usar para determinar los potenciales relativos de otros electrodos. El electrodo de hidrógeno que se muestra en la figura 18.3 sirve de referencia para este fin. En una disolución de ácido clorhídrico se burbujea gas hidrógeno a 25°C . El electrodo de platino tiene dos funciones: primero, proporciona la superficie en que pueden disociarse las moléculas de hidrógeno:



Segundo, sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

En condiciones de estado estándar (cuando la presión de H_2 es de 1 atm y la concentración de la disolución de HCl es de 1 M; vea la tabla 17.2), el potencial para la reducción de H^+ a 25°C se define *exactamente* como cero:



El exponente “°” denota condiciones de estado estándar, y E° es el **potencial estándar de reducción**, o *el voltaje en un electrodo asociado con una semirreacción de reducción cuando todos los solutos son de 1 M y todos los gases están a 1 atm*. Así, el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es cero. El electrodo de hidrógeno se conoce como *electrodo estándar de hidrógeno (EEH)*.

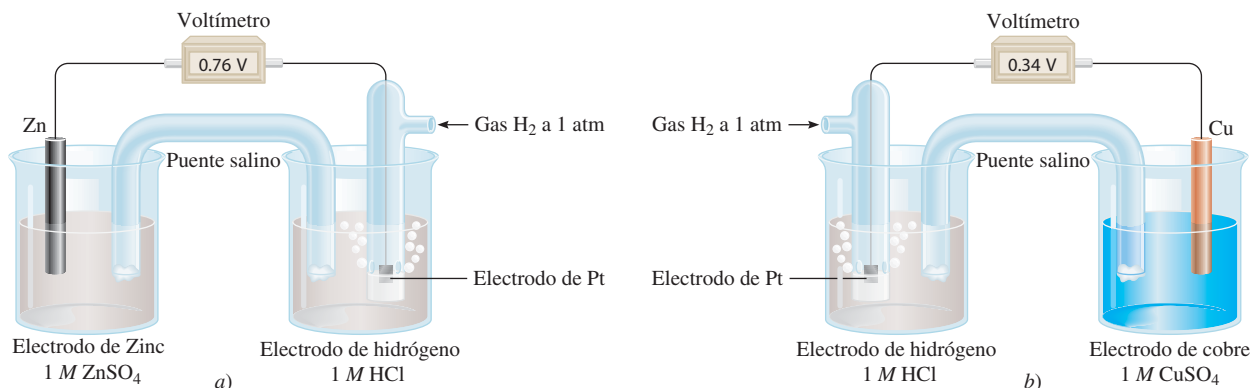
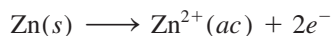
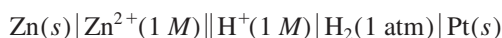


Figura 18.4 a) Una celda compuesta por un electrodo de zinc y un electrodo de hidrógeno. b) Una celda compuesta por un electrodo de cobre y un electrodo de hidrógeno. Ambas celdas operan en condiciones de estado estándar. Observe que en a) el EEH actúa como el cátodo, pero en b) es el ánodo. Como se mencionó en la figura 18.2, ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medición de voltaje.

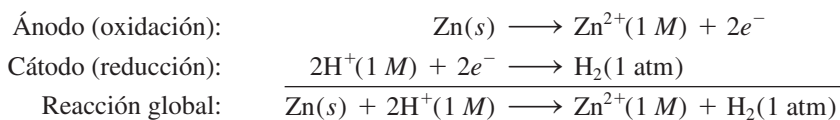
El EEH sirve para medir los potenciales de otros electrodos. Por ejemplo, la celda galvánica de la figura 18.4a) tiene un electrodo de zinc y un EEH. Aquí, el electrodo de zinc es el ánodo y el EEH es el cátodo. Esto se deduce porque la masa del electrodo de zinc disminuye durante la operación de la celda, que es congruente con la pérdida de zinc hacia la disolución debida a la reacción de oxidación:



El diagrama de la celda es:



Como ya se dijo, el electrodo de Pt proporciona la superficie en que se lleva a cabo la reducción. Cuando todos los reactivos están en su estado estándar (es decir, el H_2 está a 1 atm y los iones H^{+} y Zn^{2+} a 1 M), la fem de la celda es de 0.76 V a 25°C. Las reacciones de semicelda se escriben de la forma siguiente:



Por convención, la **fem estándar** de la celda, E_{celda}° , que resulta de las contribuciones del ánodo y del cátodo, está dada por

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \quad (18.1)$$

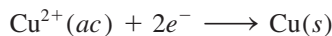
donde tanto $E_{\text{cátodo}}^{\circ}$ como $E_{\text{ánodo}}^{\circ}$ son los potenciales estándar de reducción de los electrodos. La celda de Zn-EEH la escribimos como

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ 0.76 \text{ V} &= 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \end{aligned}$$

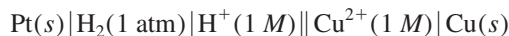
donde el subíndice H^{+}/H_2 representa $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$ y el subíndice Zn^{2+}/Zn representa la reacción $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$. Por lo tanto, el potencial estándar de reducción del zinc, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, es de -0.76 V .

El potencial estándar de electrodo del cobre se obtiene de la misma manera, con una celda formada por un electrodo de cobre y un EEH [figura 18.4b)]. En este caso, el elec-

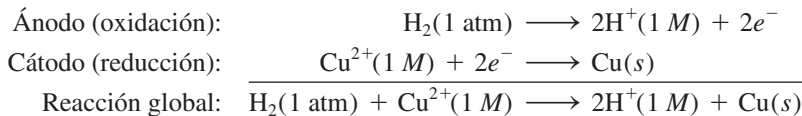
trodo de cobre es el cátodo, porque aumenta su masa durante la operación de la celda, como predice la reacción de reducción:



El diagrama de la celda es:



y las reacciones de semicelda son:

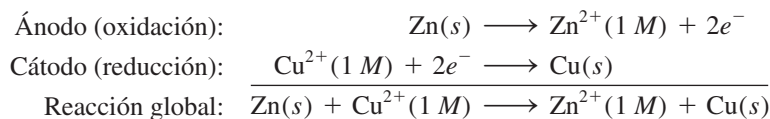


En condiciones de estado estándar, y a 25°C, la fem de la celda es de 0.34 V, así que escribimos

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\ 0.34 \text{ V} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0 \end{aligned}$$

En este caso, el potencial estándar de reducción del cobre, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$, es de 0.34 V, donde el subíndice representa la reacción $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$.

Para la celda de Daniell representada en la figura 18.1, ahora podemos escribir:



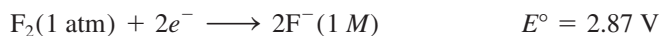
La fem de la celda es:

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) \\ &= 1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

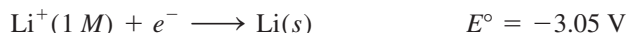
Como en el caso de ΔG° (página 795), podemos utilizar el signo E° para predecir el alcance de una reacción redox. Un E° positivo significa que la reacción redox favorecerá la formación de productos en el equilibrio. Por el contrario, un E° negativo significa que se formarán más reactivos que productos en el equilibrio. Más adelante en este capítulo estudiaremos la relación entre E_{celda}° , ΔG° y K .

Los potenciales estándar de reducción de varias reacciones de semicelda se dan en la tabla 18.1. Por definición, el E° del EEH tiene un valor de 0.00 V. Por debajo del EEH aumentan los potenciales estándar de reducción negativos, y por arriba de él aumentan los potenciales estándar de reducción positivos. En los cálculos es importante entender los siguientes puntos acerca de esta tabla:

1. Los valores de E° se aplican a las reacciones de semicelda que se leen de izquierda a derecha.
2. Cuanto más positivo sea el E° , mayor será la tendencia de la sustancia a reducirse. Por ejemplo, el E° de la reacción de semicelda



es el valor de E° positivo más alto de todas las reacciones de semicelda. Así que el F_2 es el agente oxidante *más fuerte*, porque es el que tiene la mayor tendencia a reducirse. En el otro extremo, se encuentra la reacción



La serie de actividad en la figura 4.16 está basada en los datos proporcionados en la tabla 18.1.

Tabla 18.1 Potenciales estándar de reducción a 25°C*

Semirreacción	$E^\circ(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$	+2.87
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Au}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$	+1.07
$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$	+0.92
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$	+0.68
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.59
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$	+0.53
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	+0.22
$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{ac})$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	+0.13
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Be}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{K}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

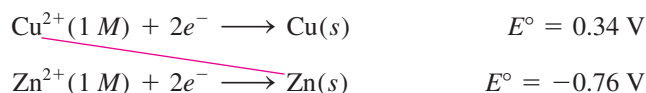
Fuerza creciente como agente oxidante

Fuerza creciente como agente reductor

* Para todas las semirreacciones, la concentración es de 1 M para las especies disueltas, y la presión para los gases es de 1 atm. Éstos son los valores de estado estándar.

que tiene el valor de E° más negativo. Así, el Li^+ es el agente oxidante *más débil*, porque es la especie más difícil de reducir. Puesto de otro modo, decimos que el F^- es el agente reductor más débil y el Li metálico es el agente reductor más fuerte. En condiciones de estado estándar, la fuerza de los agentes oxidantes (las especies que están del lado izquierdo de las semirreacciones en la tabla 18.1) aumenta de abajo a arriba, y la de los agentes reductores (las especies que están al lado derecho de las semirreacciones) aumenta de arriba a abajo.

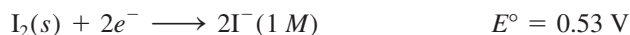
- Las reacciones de semicelda son reversibles. Dependiendo de las condiciones, cualquier electrodo puede actuar como cátodo o como ánodo. Antes vimos que el EEH es el cátodo (el H^+ se reduce a H_2) cuando se acopla con zinc en una celda, y se convierte en el ánodo de la celda (el H_2 se oxida a H^+) cuando está frente al cobre.
- En condiciones de estado estándar, cualquier especie a la izquierda en una reacción de semicelda dada reaccionará en forma espontánea con la especie que esté a la derecha en cualquier reacción de semicelda que se ubique *por debajo* de ella en la tabla 18.1. Este principio se llama a veces *regla de las diagonales*. En la celda galvánica de Daniell



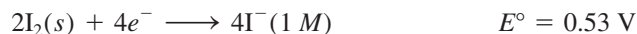
La línea diagonal roja muestra que Cu^{2+} es el agente oxidante y Zn es el agente reductor.

Podemos observar que la sustancia que está a la izquierda en la primera reacción de semicelda es el Cu^{2+} , y la sustancia que está a la derecha en la segunda reacción de semicelda es el Zn. Por consiguiente, como vimos antes, el Zn reducirá espontáneamente al Cu^{2+} para formar Zn^{2+} y Cu.

- El cambio en los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda *no* afecta el valor de E° porque los potenciales de electrodo son propiedades intensivas. Esto significa que el valor de E° no se modifica por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de disolución. Por ejemplo,



pero el E° no cambia si la semirreacción se multiplica por dos:



- Al igual que ΔH , ΔG y ΔS , el signo de E° cambia cuando se invierte la reacción, pero su magnitud permanece igual.

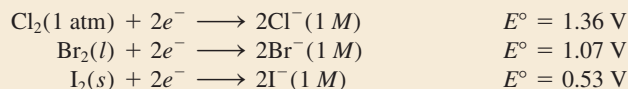
Como se muestra en los ejemplos 18.2 y 18.3, la tabla 18.1 permite predecir el resultado de las reacciones redox en condiciones de estado estándar, ya sea que se lleven a cabo en una celda galvánica, donde los agentes oxidante y reductor están físicamente separados, o en un vaso de precipitados, donde los reactivos están mezclados.

Ejemplo 18.2

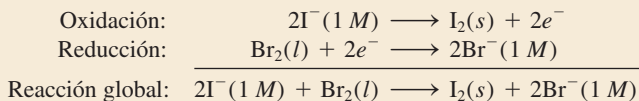
Prediga lo que sucederá si se añade bromo molecular (Br_2) a una disolución que contenga NaCl y NaI a 25°C . Suponga que todas las especies están en su estado estándar.

Estrategia Para predecir cuál reacción redox se llevará a cabo, debemos comparar los potenciales estándar de reducción de Cl_2 , Br_2 y I_2 y aplicar la regla de las diagonales.

Solución Con base en la tabla 18.1, escribimos los potenciales estándar de reducción como sigue:



Aplicando la regla de las diagonales, podemos ver que el Br_2 oxidará al I^- , pero no al Cl^- , por lo tanto, la única reacción redox que ocurrirá en condiciones de estado estándar es:



Verificación Esta conclusión la podemos confirmar calculando E°_{celda} . Inténtelo. Observe que los iones Na^+ son inertes y no intervienen en la reacción redox.

Problemas similares: 18.14, 18.17.

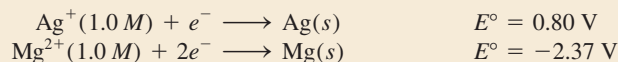
Ejercicio de práctica ¿El Sn puede reducir al $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ en condiciones de estado estándar?

Ejemplo 18.3

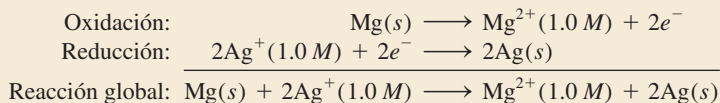
Una celda galvánica se compone de un electrodo de Mg en una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M y un electrodo de Ag en una disolución de AgNO_3 1.0 M. Calcule la fem estándar de esta celda galvánica a 25°C.

Estrategia A primera vista quizá no sea muy claro cómo asignar los electrodos en la celda galvánica. Con base en la tabla 18.1 escribimos los potenciales estándar de reducción de Ag y Mg y aplicamos la regla de las diagonales para determinar cuál es el ánodo y cuál el cátodo.

Solución Los potenciales estándar de reducción son:



Al aplicar la regla de las diagonales, podemos observar que Ag^+ oxidará a Mg:



Observe que la reacción de reducción del Ag^+ se multiplicó por dos para balancear la ecuación global. Esto es válido porque, al ser E° una propiedad intensiva, su valor no se modifica con este procedimiento. La fem de la celda se calcula por medio de la ecuación (18.1) y la tabla 18.1:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} \\ &= 0.80 \text{ V} - (-2.37 \text{ V}) \\ &= 3.17 \text{ V} \end{aligned}$$

Verificación El valor positivo de E° indica que la reacción global de la celda está favorecida tal como se encuentra escrita.

Problemas similares: 18.11, 18.12.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la fem estándar de una celda galvánica compuesta de un electrodo de Cd en una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M y un electrodo de Cr en una disolución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 1.0 M a 25°C?

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes metales reaccionará con (es decir, será oxidado por) HNO_3 , pero no con HCl : Cu, Zn, Ag?

18.4 Termodinámica de las reacciones redox

El siguiente paso es ver cómo se relaciona E_{celda}° con algunas cantidades termodinámicas, como ΔG° y K . En una celda galvánica, la energía química se transforma en energía eléctrica para hacer trabajo eléctrico como hacer funcionar un motor eléctrico. La energía eléctrica, en este caso, es el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica total (en coulombs) que pasa a través de la celda:

$$\begin{aligned}\text{energía eléctrica} &= \text{coulombs} \times \text{volts} \\ &= \text{joules}\end{aligned}$$

La igualdad significa que

$$1\text{J} = 1\text{C} \times 1\text{V}$$

La carga total está determinada por el número de electrones que atraviesa la celda, así que tenemos

$$\text{carga total} = \text{número de } e^{-} \times \text{carga de un } e^{-}$$

En general, es más conveniente expresar la carga total en cantidades molares. La carga eléctrica de un mol de electrones se denomina **constante de Faraday** (F), en honor al químico y físico inglés Michael Faraday,¹ donde

$$\begin{aligned}1 F &= 6.022 \times 10^{23} e^{-}/\text{mol } e^{-} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{C}/e^{-} \\ &= 9.647 \times 10^4 \text{C}/\text{mol } e^{-}\end{aligned}$$

En la mayoría de los cálculos, redondeamos la constante de Faraday a $96\,500 \text{C}/\text{mol } e^{-}$.

Por lo tanto, la carga total ahora se puede expresar como nF , donde n es el número de moles de electrones intercambiado entre el agente oxidante y el agente reductor en la ecuación redox general para el proceso electroquímico.

La fem medida (E_{celda}) es el voltaje *máximo* que la celda puede alcanzar. Por lo tanto, el trabajo eléctrico realizado w_{ele} , que es el trabajo máximo que se puede obtener ($w_{\text{máx}}$), está dado por el producto de la carga total y la fem de la celda:

$$w_{\text{máx}} = w_{\text{ele}} = -nFE_{\text{celda}}$$

La convención de los signos para el trabajo eléctrico es la misma que para el trabajo P - V , analizado en la sección 6.3.

El signo negativo indica que el trabajo eléctrico lo realiza el sistema (celda galvánica) sobre los alrededores. En el capítulo 17 definimos la energía libre como la energía disponible para hacer trabajo. En específico, el cambio en la energía libre (ΔG) representa la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción:

$$\Delta G = w_{\text{máx}} = w_{\text{ele}}$$

¹ Michael Faraday (1791-1867). Químico y físico inglés. Es considerado por muchos como el más grande científico experimental del siglo XIX. Comenzó como aprendiz de encuadernador a la edad de 13 años, pero su interés en la ciencia surgió a raíz de la lectura de un libro de química. Faraday inventó el motor eléctrico y fue la primera persona en demostrar el principio que gobierna los generadores eléctricos. Además de realizar notables contribuciones al campo de la electricidad y el magnetismo, trabajó en actividades ópticas, y descubrió y dio nombre al benceno.

Por lo tanto, podemos escribir

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \quad (18.2)$$

Para una reacción espontánea, ΔG es negativo. Debido a que tanto n como F son cantidades positivas, se desprende que E_{celda} debe ser positiva. Para las reacciones en que sus reactivos y productos están en sus estados estándar (1 M o 1 atm), la ecuación (18.2) se convierte en

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{celda}}^\circ \quad (18.3)$$

Ahora podemos relacionar E_{celda}° con la constante de equilibrio (K) para una reacción redox. En la sección 17.5 observamos que el cambio de la energía libre estándar ΔG° para una reacción se relaciona con su constante de equilibrio como se muestra a continuación [véase ecuación (17.14)]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Si combinamos las ecuaciones (17.14) y (18.3), obtenemos

$$-nFE_{\text{celda}}^\circ = -RT \ln K$$

Al resolver para E_{celda}°

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (18.4)$$

Cuando $T = 298 \text{ K}$, la ecuación (18.4) se simplifica sustituyendo los valores de R y F :

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96\,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

En los cálculos que incluyen F a veces omitimos el símbolo e^- .

o

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (18.5)$$

Alternativamente, la ecuación (18.5) se puede escribir utilizando el logaritmo base 10 de K :

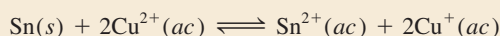
$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (18.6)$$

Por lo tanto, si se conoce cualquiera de las tres cantidades ΔG° , K o E_{celda}° , es posible calcular las otras dos con las ecuaciones (17.14), (18.3) o (18.4), como se muestra en la figura 18.5. En la tabla 18.2 se resumen las relaciones entre ΔG° , K y E_{celda}° , que permiten establecer la espontaneidad de una reacción redox. Para simplificar, a veces omitiremos el subíndice “celda” en las expresiones E° y E .

En los ejemplos 18.4 y 18.5 se aplican las ecuaciones (18.3) y (18.5).

Ejemplo 18.4

Calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente a 25°C :



Estrategia La relación entre la constante de equilibrio K y la fem estándar está dada por la ecuación (18.5): $E_{\text{celda}}^\circ = (0.0257 \text{ V}/n) \ln K$. Por ende, si podemos determinar la fem estándar, podremos calcular la constante de equilibrio. Podemos determinar el valor de E_{celda}° a partir

(continúa)

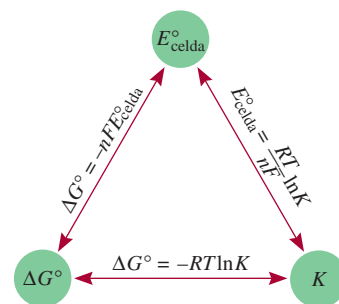


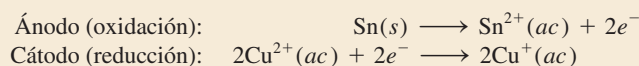
Figura 18.5 Relaciones entre E° , K y ΔG° .

Tabla 18.2 Relaciones entre ΔG° , K y E°_{celda}

ΔG°	K	E°_{celda}	Reacción en condiciones de estado estándar
Negativo	>1	Positivo	Se favorece la formación de productos.
0	$=1$	0	Reactivos y productos son igualmente favorecidos.
Positivo	<1	Negativo	Se favorece la formación de reactivos.

de una celda galvánica hipotética compuesta por los pares Sn^{2+}/Sn y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ considerando los potenciales estándar de reducción en la tabla 18.1.

Solución Las reacciones de semicelda son:



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \\ &= 0.15 \text{ V} - (-0.14 \text{ V}) \\ &= 0.29 \text{ V} \end{aligned}$$

La ecuación (18.5) se puede expresar como

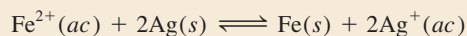
$$\ln K = \frac{nE^\circ}{0.0257 \text{ V}}$$

En la reacción global encontramos que $n = 2$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{(2)(0.29 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}} = 22.6 \\ K &= e^{22.6} = 7 \times 10^9 \end{aligned}$$

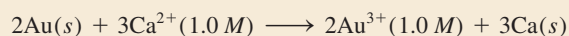
Problemas similares: 18.23, 18.24.

Ejercicio de práctica Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C :



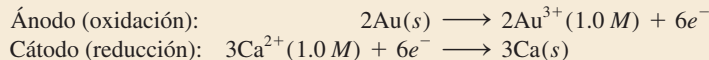
Ejemplo 18.5

Calcule el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 25°C :



Estrategia La relación entre el cambio de energía libre estándar y la fem estándar de la celda está dada por la ecuación (18.3): $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}}$. Por lo tanto, si podemos determinar el E°_{celda} , podemos calcular ΔG° . Podemos determinar el E°_{celda} de una celda galvánica hipotética formada por dos pares (Au^{3+}/Au y Ca^{2+}/Ca) con base en los potenciales estándar de reducción en la tabla 18.1.

Solución Las reacciones de semicelda son:



$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^{\circ} - E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\circ} \\ &= -2.87\text{ V} - 1.50\text{ V} \\ &= -4.37\text{ V} \end{aligned}$$

Ahora utilizamos la ecuación (18.3):

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

La reacción global muestra que $n = 6$, así que

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -(6)(96\,500\text{ J/V} \cdot \text{mol})(-4.37\text{ V}) \\ &= 2.53 \times 10^6\text{ J/mol} \\ &= 2.53 \times 10^3\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación A partir del alto valor positivo de ΔG° se concluye que la reacción está favorecida hacia los reactivos en el equilibrio. El resultado es congruente con el hecho de que E° para la celda galvánica es negativo.

Ejercicio de práctica Calcule el ΔG° de la siguiente reacción a 25°C :



Problema similar: 18.26.

Revisión de conceptos

Compare la facilidad para medir electroquímicamente la constante de equilibrio de una reacción con los medios químicos en general [véase la ecuación (17.14)].

18.5 Efecto de la concentración sobre la fem de la celda

Hasta ahora hemos enfocado la discusión en las reacciones redox en que los reactivos y productos están en sus estados estándar, pero a menudo es difícil, y a veces imposible, mantener estas condiciones. No obstante, existe una relación matemática entre la fem de una celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción redox en condiciones que no corresponden al estado estándar. Esta ecuación se desarrolla a continuación.

La ecuación de Nernst

Considere una reacción redox del tipo



De la ecuación (17.13),

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Puesto que $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$, la ecuación anterior se expresa como

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln Q$$

Al dividir la ecuación entre $-nF$, obtenemos

Observe que la ecuación de Nernst se usa para calcular el voltaje de la celda bajo condiciones no estándar.

donde Q es el cociente de la reacción (vea la sección 14.4). La ecuación (18.7) se conoce como *ecuación de Nernst*.² A 298 K, la ecuación (18.7) se expresa como

o, empleando el logaritmo en base 10 de Q , la ecuación (18.8) quedaría expresada como:

Durante el funcionamiento de la celda galvánica, los electrones fluyen del ánodo al cátodo, lo que da por resultado la formación de los productos y una disminución en la concentración de los reactivos. Así, aumenta Q , lo cual significa que E disminuye. Finalmente, la celda logra el equilibrio. En el equilibrio no hay transferencia neta de electrones, de modo que $E = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio.

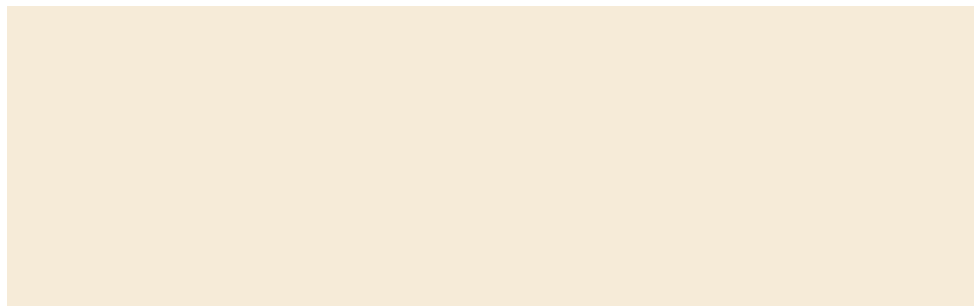
La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y los productos en una reacción redox. Por ejemplo, para la celda de Daniell de la figura 18.1

La ecuación de Nernst para esta celda a 25°C se escribe como

Recuerde que las concentraciones de los sólidos puros (y líquidos puros) no aparecen en la expresión para el Q .

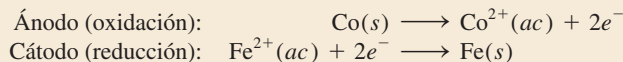
Si el cociente $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ es menor a 1, el $\ln ([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$ será un número negativo, y el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior será positivo. En esta condición, E es mayor que la fem estándar, E° . Si el cociente es mayor a 1, E será menor que E° .

El ejemplo 18.6 muestra el uso de la ecuación de Nernst.



reducción de la tabla 18.1. Recuerde que los sólidos no aparecen en el término del cociente de la reacción (Q) en la ecuación de Nernst. Observe que por mol de reacción se transfieren 2 moles de electrones, es decir, $n = 2$.

Solución Las reacciones de semicelda son:



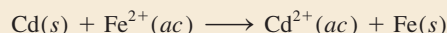
$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} \\ &= -0.44 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) \\ &= -0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

De la ecuación (18.8) escribimos

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.15}{0.68} \\ &= -0.16 \text{ V} + 0.019 \text{ V} \\ &= -0.14 \text{ V} \end{aligned}$$

Dado que E es negativo, la reacción es no espontánea en la dirección descrita.

Ejercicio de práctica La siguiente reacción ¿procederá espontáneamente a 25°C, dado que $[\text{Fe}^{2+}] = 0.60 \text{ M}$ y $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$?



Problemas similares: 18.31, 18.32.

Ahora suponga que queremos determinar la proporción de $[\text{Co}^{2+}]$ a $[\text{Fe}^{2+}]$ para que la reacción del ejemplo 18.6 se lleve a cabo espontáneamente. De la ecuación (18.8):

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

El valor de E se iguala a cero, que corresponde a la condición de equilibrio.

Cuando $E = 0$, $Q = K$.

$$\begin{aligned} 0 &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= -12.5 \\ \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= e^{-12.5} = K \end{aligned}$$

o

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

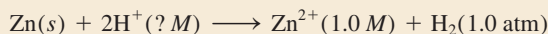
Así, para que la reacción sea espontánea, la proporción $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ debe ser menor a 4×10^{-6} , de manera que E se vuelva positivo.

Como se muestra en el ejemplo 18.7, si en la reacción de la celda participan gases, sus concentraciones deben expresarse en atm.

Ejemplo 18.7

Considere la celda galvánica que se muestra en la figura 18.4a). En cierto experimento se encontró que la fem (E) de la celda era de 0.54 V a 25°C. Suponga que $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ y $P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$. Calcule la concentración molar de H^+ .

Estrategia La ecuación que relaciona la fem estándar con la fem no estándar es la ecuación de Nernst. La reacción global de la celda es



Dada la fem de la celda (E), aplicamos la ecuación de Nernst para resolver $[\text{H}^+]$. Observe que se transfieren 2 moles de electrones por mol de reacción, es decir, $n = 2$.

Solución Como vimos antes (pág. 821), la fem estándar (E°) para la celda es de 0.76 V. Con base en la ecuación (18.8), escribimos

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \\ 0.54 \text{ V} &= 0.76 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[\text{H}^+]^2} \\ -0.22 \text{ V} &= -\frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ 17.1 &= \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ e^{17.1} &= \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Las concentraciones en Q están divididas entre su valor de estado estándar de 1 M y las presiones están divididas entre 1 atm.

Verificación El hecho de que el valor de la fem (E) de estado no estándar se proporcione en el problema significa que no todas las especies reactivas se encuentran en sus concentraciones de estado estándar. Así, debido a que los iones Zn^{2+} y el gas H_2 están en sus estados estándar, $[\text{H}^+]$ no es 1 M.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la fem de una celda galvánica compuesta por una semicelda de Cd^{2+}/Cd y por una semicelda de $\text{Pt}/\text{H}^+/\text{H}_2$, si $[\text{Cd}^{2+}] = 0.20 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.16 \text{ M}$ y $P_{\text{H}_2} = 0.80 \text{ atm}$?

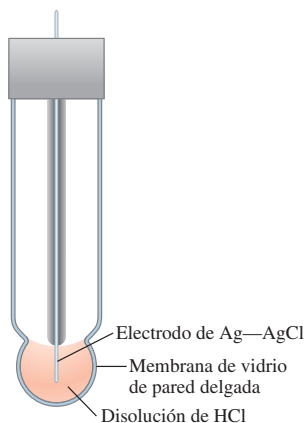
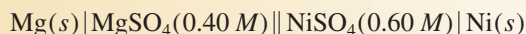


Figura 18.6 Electrodo de vidrio que se utiliza junto con un electrodo de referencia en un potenciómetro.

Revisión de conceptos

Considere el siguiente diagrama de una celda:



Calcule el voltaje de la celda a 25°C. ¿Cómo cambia el voltaje de la celda cuando a) $[\text{Mg}^{2+}]$ disminuye por un factor de 4, y b) $[\text{Ni}^{2+}]$ disminuye por un factor de 3?

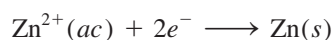
En el ejemplo 18.7 se mostró que una celda galvánica donde participan iones H^+ en la reacción de celda puede servir para medir $[\text{H}^+]$ o el pH. El potenciómetro descrito en la sección 15.3 se basa en este principio. Sin embargo, el electrodo de hidrógeno (vea figura 18.3) normalmente no se emplea en el laboratorio debido a que su uso es poco práctico. En su lugar se utiliza un *electrodo de vidrio*, mostrado en la figura 18.6. El electrodo está compuesto por una membrana de vidrio muy delgada permeable a los iones

H^+ . Se sumerge un cable de plata recubierto con cloruro de plata en una disolución de ácido clorhídrico diluido. Cuando el electrodo se coloca en una disolución cuyo pH difiere del de la disolución interior, la diferencia de potencial que se desarrolla entre ambos lados de la membrana se puede rastrear mediante un electrodo de referencia. La fem de la celda compuesta por el electrodo de vidrio y el electrodo de referencia se mide mediante un voltímetro calibrado en unidades de pH.

Celdas de concentración

Como el potencial de electrodo depende de las concentraciones de los iones, es factible construir una celda galvánica con dos semiceldas hechas del *mismo* material, pero que tengan distinta concentración iónica. A este tipo de celda se le conoce como *celda de concentración*.

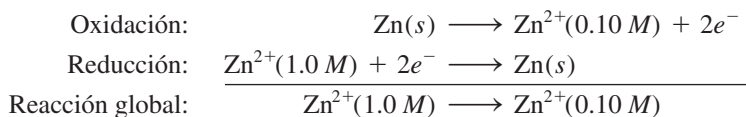
Considere el caso en que se sumergen electrodos de zinc en dos disoluciones acuosas de sulfato de zinc de 0.10 M y 1.0 M. Las dos disoluciones se conectan con un puente salino, y los electrodos se unen con un trozo de alambre, como en el diagrama de la figura 18.1. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la tendencia para la reducción



aumenta con el incremento en la concentración de los iones Zn^{2+} . Por consiguiente, la reducción se llevará a cabo en el compartimiento más concentrado y la oxidación se producirá en el lado más diluido. El diagrama de la celda es



y las semirreacciones son



La fem de la celda es

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{\text{dil}}}{[Zn^{2+}]_{\text{conc}}}$$

donde los subíndices “dil” y “conc” se refieren a las concentraciones 0.10 M y 1.0 M, respectivamente. El E° de esta celda es cero (porque la celda tiene el mismo tipo de electrodos y de iones), de modo que

$$\begin{aligned} E &= 0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.10}{1.0} \\ &= 0.0296 \text{ V} \end{aligned}$$

La fem de las celdas de concentración suele ser pequeña, y va disminuyendo continuamente durante la operación de la celda a medida que se igualan las concentraciones iónicas en los dos compartimientos. Cuando éstas son iguales, el E se convierte en cero y ya no se observan cambios.

Una célula biológica es comparable con una celda de concentración cuando se necesita calcular su *potencial de membrana*. Éste es el potencial eléctrico que existe a través de la membrana de distintos tipos de células, por ejemplo, las células musculares y las células nerviosas. El potencial de membrana es el responsable de la propagación de los impulsos nerviosos y del latido cardíaco. Siempre que haya distintas concentraciones del mismo tipo de ion dentro y fuera de una célula se establece un potencial de membrana. Por ejemplo, las concentraciones de los iones K^+ en el interior y el exterior de una célula

$$1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

la nerviosa son de 400 mM y 15 mM, respectivamente. Si esta situación se trata como una celda de concentración y se aplica la ecuación de Nernst para el caso de una clase de iones, escribimos

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{1} \ln \frac{[\text{K}^+]_{\text{ex}}}{[\text{K}^+]_{\text{in}}} \\ &= -(0.0257 \text{ V}) \ln \frac{15}{400} \\ &= 0.084 \text{ V o } 84 \text{ mV} \end{aligned}$$

donde “ex” e “in” significan el exterior y el interior. Observe que el $E^\circ=0$ porque está implicado el mismo tipo de ion. Así, a través de la membrana existe un potencial eléctrico de 84 mV debido a la diferencia de concentración de los iones K^+ .

18.6 Baterías

Una **batería** es una *celda galvánica*, o un conjunto de celdas galvánicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje constante. Aunque, en principio, una batería funciona igual que las celdas galvánicas descritas en la sección 18.2, la batería tiene la ventaja de que posee todos los componentes necesarios y no requiere aditamentos auxiliares, como los puentes salinos. En esta sección se describen los tipos de baterías más comunes.

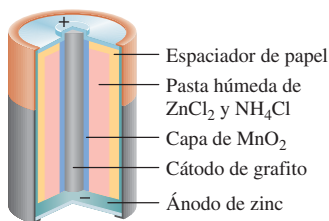
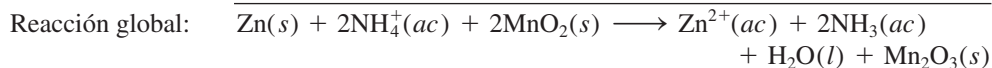
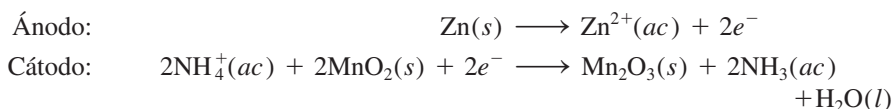


Figura 18.7 Sección interior de una celda seca del tipo que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. En realidad, la celda no está completamente seca, ya que contiene una pasta de electrolitos húmeda.

La batería de celda seca

Las celdas secas no tienen un componente fluido. La más común es la *celda de Leclanché*, que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. El ánodo de la celda es un contenedor de zinc en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrolito. El electrolito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de zinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas (figura 18.7). El cátodo es una barra de carbón inmersa en el electrolito en el centro de la celda. Las reacciones de la celda son:



En realidad, esta ecuación es una simplificación de un proceso más complejo. El voltaje que produce una celda seca es de aproximadamente 1.5 V.

La batería de mercurio

La batería de mercurio tiene muchas aplicaciones en medicina y la industria electrónica, pero es más costosa que la celda seca común. Está contenida en un cilindro de acero inoxidable y consta de un ánodo de zinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrolito fuertemente alcalino de óxido de zinc y óxido de mercurio(II) (figura 18.8). Las reacciones de la celda son:

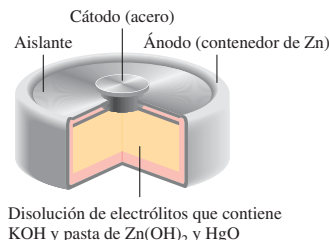
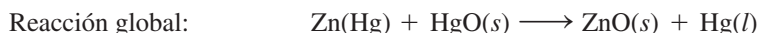
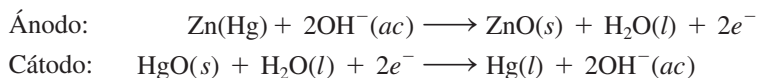
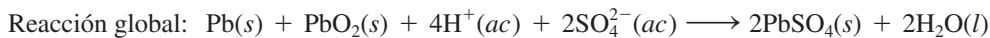
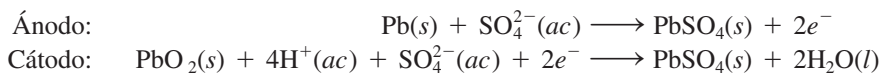


Figura 18.8 Sección interior de una batería de mercurio.

Como no hay cambios en la composición del electrolito durante la operación de la celda (en la reacción global de la celda tan sólo participan sustancias sólidas), la batería de mercurio suministra un voltaje más constante (1.35 V) que la celda de Leclanché. También tiene una capacidad considerablemente mayor y una vida más larga. Estas cualidades hacen que la batería de mercurio sea ideal para marcapasos, aparatos auditivos, relojes eléctricos y fotómetros.

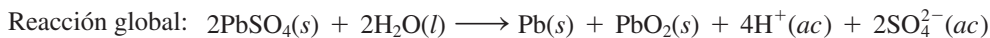
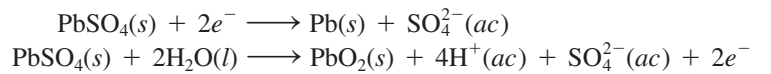
El acumulador de plomo

La batería, o acumulador de plomo, que se usa comúnmente en los automóviles, está compuesta por seis celdas idénticas ensambladas en serie. Cada una tiene un ánodo de plomo y un cátodo hecho de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa metálica (figura 18.9). Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que actúa como electrolito. Las reacciones de la celda son:



En condiciones normales de operación, cada celda produce 2 V; las seis celdas suministran 12 V de energía al circuito de encendido del automóvil y sus demás sistemas eléctricos. El acumulador de plomo puede liberar gran cantidad de corriente por corto tiempo, como el que toma poner en marcha el motor.

A diferencia de la celda de Leclanché y la batería de mercurio, el acumulador de plomo es recargable, lo cual significa que se invierte la reacción electroquímica normal al aplicar un voltaje externo en el cátodo y el ánodo. (Este proceso se conoce como *electrólisis*, y se describe en la página 843.) Las reacciones que restituyen los materiales originales son:



La reacción global es exactamente contraria a la reacción normal de la celda.

Cabe hacer notar dos aspectos de la operación del acumulador de plomo. En primer lugar, como la reacción electroquímica consume ácido sulfúrico, se puede saber qué tanto

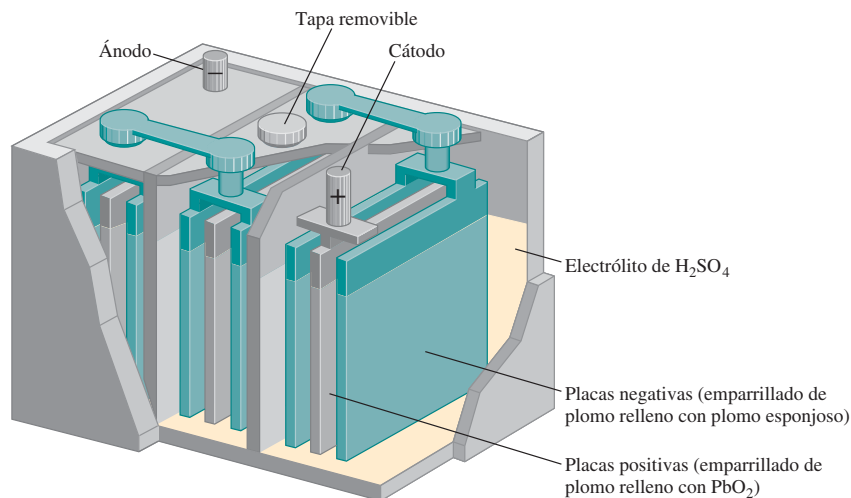


Figura 18.9 Sección interior de un acumulador de plomo. En condiciones normales de funcionamiento, la concentración de la disolución de ácido sulfúrico es de aproximadamente 38% en masa.

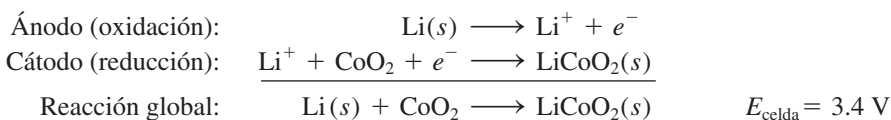
se ha descargado la batería midiendo la densidad del electrolito con un hidrómetro, como normalmente se hace en las gasolineras. La densidad del fluido en una batería “útil”, completamente cargada, debería ser mayor o igual a 1.2 g/mL. En segundo lugar, la gente que vive en los climas fríos a veces tiene problemas con los vehículos porque la batería “no pasa corriente”. Los cálculos termodinámicos muestran que la fem de muchas celdas galvánicas disminuye cuando baja la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de temperatura para una batería de plomo es de aproximadamente $1.5 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$; es decir, hay una disminución en el voltaje de $1.5 \times 10^{-4} \text{ V}$ por cada grado que baja la temperatura. Por lo tanto, aunque hubiera un cambio de temperatura de unos 40°C , el voltaje disminuiría en tan sólo $6 \times 10^{-3} \text{ V}$, que representa aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3} \text{ V}}{12 \text{ V}} \times 100\% = 0.05\%$$

del voltaje de operación, un cambio insignificante. Lo que en realidad hace que la batería falle es el aumento de viscosidad del electrolito cuando baja la temperatura. Para que la batería funcione en forma adecuada, el electrolito debe ser totalmente conductor. Sin embargo, como los iones se mueven con mayor lentitud en un medio viscoso, la resistencia del fluido aumenta y la energía que suministra la batería es menor. Si una batería que parece estar “muerta” se calienta a la temperatura ambiente en un día frío, recupera su potencia normal.

Batería de ion litio

En la figura 18.10 se ilustra el esquema de una batería de ion litio. El ánodo está compuesto por un material conductor carbonáceo, por lo general grafito, el cual tiene diminutos espacios en su estructura que le permiten incorporar átomos de Li y iones Li^+ . El cátodo está compuesto por un óxido de un metal de transición como el CoO_2 , el cual también puede soportar iones Li^+ . Dada la alta reactividad del metal, se debe utilizar un electrolito no acuoso (un disolvente orgánico más sal disuelta). Durante la descarga de la batería, las reacciones de la semicelda son:



El reciente avance en la fabricación de automóviles eléctricos e híbridos, y la creciente demanda de estos vehículos, ha creado a su vez una intensa demanda de baterías de

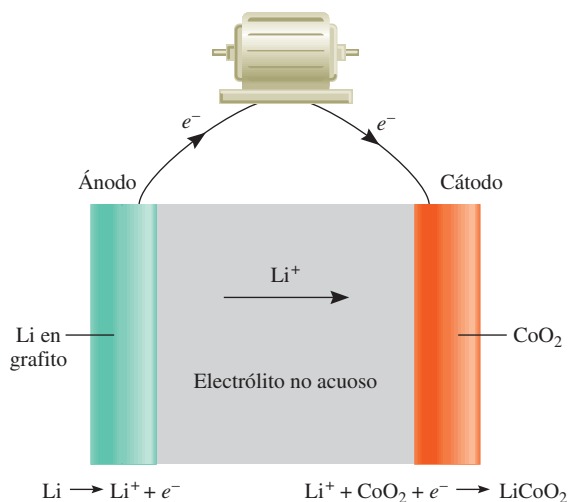


Figura 18.10 Batería de ion litio. Los átomos de litio se han ocluido en el grafito, el cual sirve como el ánodo, y el CoO_2 es el cátodo. Durante la operación, los iones Li^+ migran a través del electrolito no acuoso del ánodo hacia el cátodo mientras los electrones fluyen externamente del ánodo al cátodo para completar el circuito.

ion litio. Las baterías que se usan en la mayoría de vehículos eléctricos para carretera, y en algunas herramientas motorizadas, son de fosfato de litio y hierro (LFP). El diseño de las baterías LFP es funcionalmente el mismo que el que se muestra en la figura 18.10, salvo que el cátodo es de FePO_4 , y se forma LiFePO_4 en el cátodo al descargarse la batería. Estas baterías comparten muchas de las ventajas de otras baterías de ion litio (bajo peso, mayor tendencia del metal de oxidarse en el ánodo), pero tienen también la ventaja adicional de una estabilidad química y térmica extremadamente alta. Por esta razón, las baterías LFP se pueden recargar muchas veces, resisten temperaturas muy altas sin sufrir descomposición significativa y evitan los problemas de incendio causados por los conjuntos de baterías de ion litio convencionales que se usaban en los primeros prototipos de vehículos eléctricos. Entre otras ventajas de las baterías de LFP se incluye la reducción en preocupaciones ecológicas, y mayor capacidad para retener una carga, en comparación con otras baterías. Las baterías LFP tienen una densidad de energía algo menor que las baterías tradicionales de ion litio, pero esta limitación se considera aceptable en aplicaciones que necesitan una batería más robusta. Las primeras baterías LFP tenían mala conductividad, pero este problema se ha resuelto mediante el dopado (impurificación dosificada) de las baterías con compuestos que mejoran la conductividad.

El aumento en la demanda de litio causado por el mercado rápidamente creciente de baterías provoca preguntas acerca de la oferta mundial de este importante metal alcalino. Se proyecta que en unos pocos años, la demanda de litio sobrepasará con rapidez la oferta, que viene predominantemente de Chile, Argentina y China. El descubrimiento, en 2010, de un depósito enorme de litio en Afganistán puede ayudar a satisfacer esta demanda creciente.

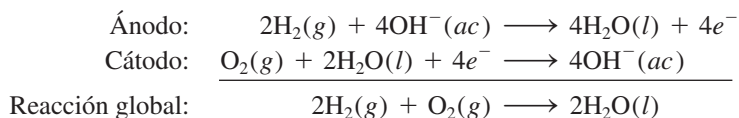
Celdas de combustible

Los combustibles fósiles son una fuente importante de energía, pero la conversión de un combustible fósil en energía eléctrica es un proceso poco eficiente. Considere la combustión del metano:



Para generar electricidad, el calor producido en la reacción se utiliza primero para transformar el agua en vapor, que luego mueve una turbina y ésta, a su vez, un generador. En cada etapa se pierde una porción considerable de la energía liberada en forma de calor; incluso la planta de energía más eficiente convierte sólo 40% de la energía química original en electricidad. Como las reacciones de combustión son reacciones redox, es mejor llevarlas a cabo directamente por medios electroquímicos a fin de aumentar la eficiencia de la producción de energía. Para lograr este objetivo se utiliza un dispositivo conocido como *celda de combustible*, una celda galvánica que requiere un aporte continuo de reactivos para mantener su funcionamiento.

En su forma más simple, una celda de combustible de oxígeno e hidrógeno está compuesta por dos electrodos inertes y una disolución electrolítica, que puede ser de hidróxido de potasio. En los compartimientos del ánodo y el cátodo se burbujean hidrógeno y oxígeno gaseosos, respectivamente (figura 18.11), donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:



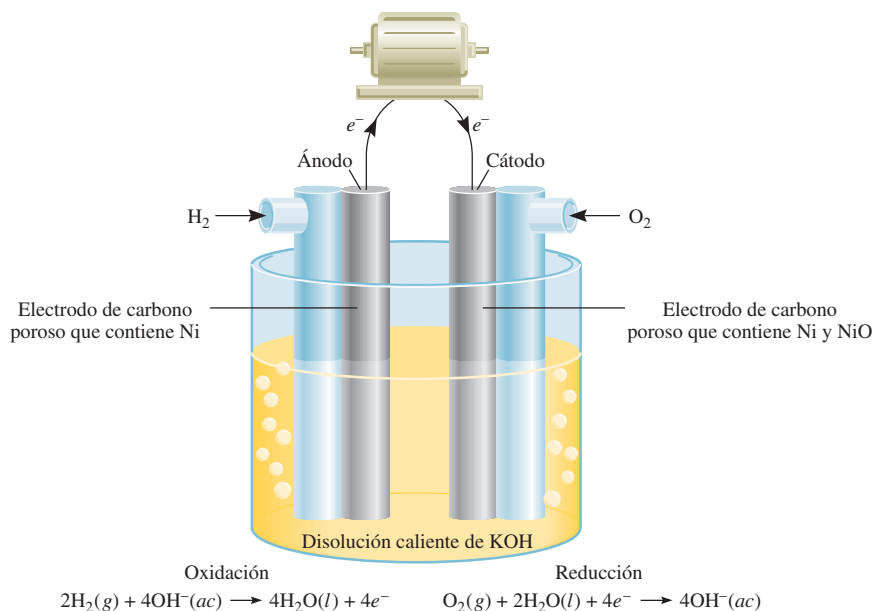
Con los datos de la tabla 18.1 se calcula la fem estándar de la celda del modo siguiente:

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^\circ &= E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ \\ &= 0.40 \text{ V} - (-0.83 \text{ V}) \\ &= 1.23 \text{ V} \end{aligned}$$



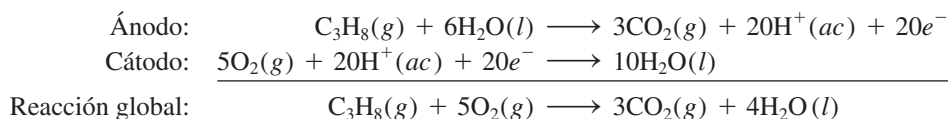
Automóvil fabricado por General Motors que se impulsa por celdas de combustible de hidrógeno.

Figura 18.11 Celda de combustible de hidrógeno y oxígeno. El Ni y NiO ocluidos en los electrodos de carbono poroso son electrocatalizadores.



Así, la reacción de la celda es espontánea en condiciones de estado estándar. Observe que esta reacción es igual a la de combustión de hidrógeno, pero la oxidación y la reducción se llevan a cabo en el ánodo y el cátodo por separado. Al igual que el platino en el electrodo estándar de hidrógeno, los electrodos tienen una función doble: sirven como conductores eléctricos y proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones, esto es, son *electrocatalizadores*. Los metales como el platino, el níquel y el rodio son buenos electrocatalizadores.

Además del sistema $\text{H}_2\text{-O}_2$, se han desarrollado otros tipos de celdas de combustible. Entre éstas figura la celda de combustible de propano y oxígeno, cuyas semirreacciones son:



La reacción global es idéntica a la de combustión de propano en oxígeno.

A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no almacenan energía química, por lo que es necesario realimentar continuamente los reactivos y eliminar los productos. En este sentido, una celda de combustible se parece más a un motor que a una batería. Sin embargo, la celda de combustible no funciona igual que una máquina térmica, y por lo tanto, no está sujeta a las mismas limitaciones termodinámicas en la conversión de energía (vea la sección “Química en acción” de la página 793).

Las celdas de combustible bien diseñadas pueden tener una eficiencia hasta de 70%, el doble que un motor de combustión interna. Además, con los generadores de las celdas de combustible no se tienen los problemas asociados con las plantas de energía convencional, ya que son silenciosos, no vibran, no desprenden calor y no contribuyen a la contaminación térmica. Sin embargo, las celdas de combustible aún tienen un uso limitado. La razón principal es que no se dispone de electrocatalizadores baratos que funcionen en forma eficiente por largo tiempo sin que contaminen. La aplicación de las celdas de combustible de mayor éxito hasta la fecha ha sido en los vehículos espaciales (figura 18.12).

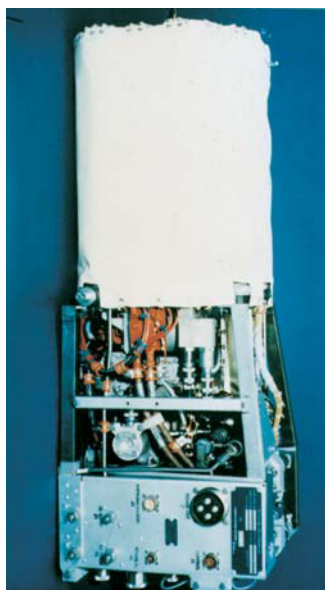


Figura 18.12 Celda de combustible de hidrógeno y oxígeno utilizada en los programas espaciales. Los astronautas consumen el agua pura producida por la celda.

Energía bacteriana

¿Es posible generar electricidad útil a partir de bacterias? Así es. Científicos de la Universidad de Massachusetts, en Amherst, descubrieron un organismo conocido como la especie *Geobacter*, que hace exactamente eso. La ubicua bacteria *Geobacter* por lo general crece en el fondo de los ríos o lagos. Obtiene su energía gracias a la oxidación de materia orgánica en descomposición para producir dióxido de carbono. La bacteria posee tentáculos 10 veces la longitud de su propio tamaño para llegar a los aceptores de electrones [la mayor parte óxido de hierro(III)] en el proceso redox global anaerobio.

Los científicos de Massachusetts construyeron una celda de combustible bacteriana que utiliza electrodos de grafito. La *Geobacter* crece en forma natural en la superficie del electrodo, formando una “membrana biológica” estable. La reacción global es

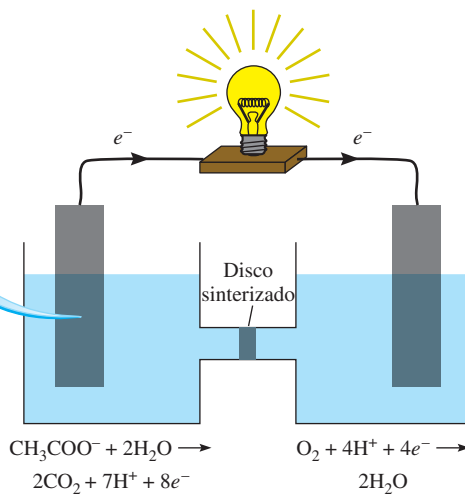
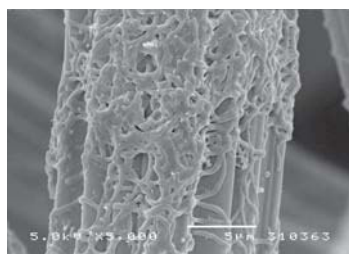


donde el ion acetato representa la materia orgánica. Los electrones se transfieren directamente de la *Geobacter* al ánodo de

grafito y después fluyen externamente hacia el cátodo de grafito. Ahí, el aceptor de electrones es el oxígeno.

Hasta ahora, la corriente que genera tal celda de combustible es pequeña. No obstante, con el desarrollo apropiado, algún día se podrá utilizar en la generación de electricidad para cocinar, iluminar y alimentar aparatos eléctricos y computadoras en los hogares, así como en dispositivos de detección remota. También es una forma útil de limpiar el ambiente. Aunque el producto final del proceso redox es el dióxido de carbono, un gas de invernadero, es el mismo producto que se formaría a partir de la descomposición natural de los desechos orgánicos.

La acción oxidante de *Geobacter* tiene otro efecto benéfico: las pruebas muestran que las sales de uranio pueden reemplazar el óxido de hierro(III) como aceptor de electrones. Así, al agregar iones acetato y bacterias al agua subterránea contaminada con uranio, es posible reducir las sales solubles de uranio(VI) a sales insolubles de uranio(IV), las cuales se pueden eliminar con facilidad antes de que el agua llegue a los hogares y granjas.



Celda de combustible bacteriana. La ampliación fotográfica muestra la micrografía electrónica del crecimiento de la bacteria en un ánodo de grafito. El disco sinterizado permite pasar los iones entre los compartimientos.

18.7 Corrosión

La **corrosión** es el término que suele aplicarse al *deterioro de los metales por un proceso electroquímico*. A nuestro alrededor vemos muchos ejemplos de corrosión: el hierro oxidado, la plata empañada y la pátina verde que se forma sobre el cobre y el latón, por mencionar unos cuantos (figura 18.13). La corrosión provoca daños considerables en edificios, puentes, barcos y vehículos. ¡El costo de la corrosión metálica para la economía de Estados Unidos se estima en más de 200 mil millones de dólares al año! En esta sección se comentan algunos de los procesos fundamentales que suceden en la corrosión, así como los métodos empleados para proteger los metales de ésta.

El ejemplo típico de la corrosión es la formación de herrumbre u oxidación del hierro. Para que el metal se oxide debe estar en contacto con oxígeno y agua. Aunque las reac-

Figura 18.13 Ejemplos de corrosión: a) barco oxidado, b) vasija de plata empañada y c) la Estatua de la Libertad cubierta con pátina antes de su restauración en 1986.



a)



b)



c)

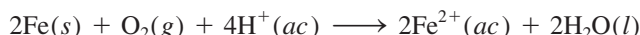
ciones implicadas son muy complejas y todavía no se conocen en su totalidad, se cree que las principales etapas son las siguientes. Una parte de la superficie del metal funciona como ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación:



Los electrones donados por el hierro reducen el oxígeno atmosférico a agua en el cátodo, que a su vez es otra región de la misma superficie del metal:



La reacción redox global es



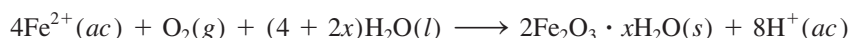
Con los datos de la tabla 18.1, encontramos la fem estándar para este proceso:

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\ &= 1.23 \text{ V} - (-0.44 \text{ V}) \\ &= 1.67 \text{ V} \end{aligned}$$

La fem estándar positiva significa que el proceso favorecerá la formación de herrumbre.

Observe que esta reacción se lleva a cabo en un medio ácido; parte de los iones H^+ provienen de la reacción del dióxido de carbono atmosférico con el agua, en la que se forma H_2CO_3 .

Los iones Fe^{2+} que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente gracias al oxígeno:



Esta forma hidratada de óxido de hierro(III) es lo que se conoce como herrumbre. La cantidad de agua asociada con el óxido de hierro es variable, así que la fórmula se representa como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

En la figura 18.14 se muestra el mecanismo de formación del óxido de hierro. El circuito eléctrico se completa por la migración de electrones y de iones; esto explica por qué la oxidación es tan rápida en el agua salada. En los climas fríos, las sales (NaCl o CaCl_2) esparcidas en las carreteras para derretir el hielo y la nieve son las causantes principales de la oxidación de los automóviles.

La corrosión metálica no se limita al hierro. El aluminio sirve para fabricar muchas cosas útiles, incluso aviones y latas para bebidas, pero tiene mayor tendencia a oxidarse que el hierro. En la tabla 18.1 se ve que el Al tiene un potencial estándar de reducción más negativo que el del Fe. Con este solo hecho, se esperaría ver que los aviones se corroyeran lentamente durante las tormentas, y que las latas de bebidas se transformaran en montones de aluminio oxidado. No obstante, esto no sucede porque la misma capa de óxido de aluminio insoluble (Al_2O_3), que se forma en la superficie del metal expuesto al

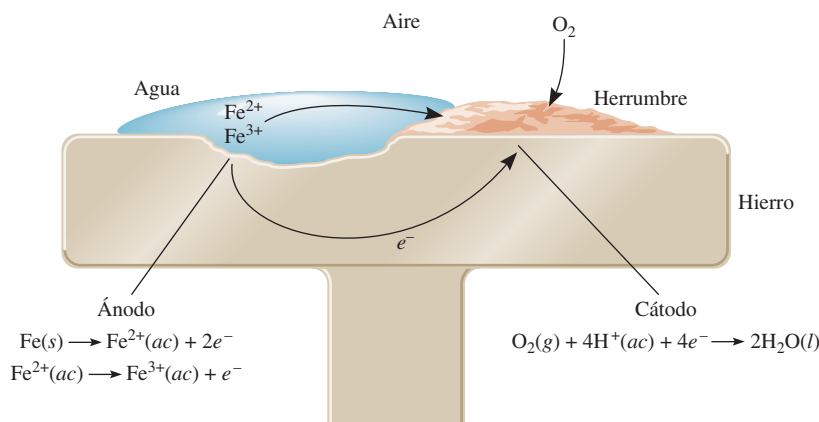
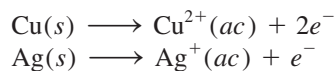


Figura 18.14 El proceso electroquímico implicado en la formación de herrumbre. Los iones H^+ los proporciona el H_2CO_3 , que se forma cuando el CO_2 se disuelve en agua.

aire, protege el aluminio que está debajo. Por el contrario, la herrumbre que se forma en la superficie del hierro es demasiado porosa para proteger el metal.

Los metales de acuñar, como el cobre y la plata, también se oxidan, pero mucho más lentamente.

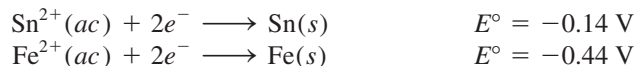


En condiciones atmosféricas normales, el cobre forma una capa de carbonato de cobre (CuCO_3) de color verde, también llamada pátina, que protege el metal de una corrosión posterior. Asimismo, en los utensilios de plata que entran en contacto con los alimentos se forma una capa de sulfuro de plata (Ag_2S).

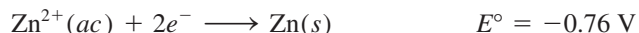
Se han puesto en práctica varios métodos para proteger los metales de la corrosión. En la mayoría de éstos se trata de evitar la formación de óxido. El recurso más obvio es cubrir la superficie del metal con pintura. Pero si la pintura se descascara, o se raya y se expone aunque sea una pequeña parte del metal, se formará herrumbre bajo la capa de pintura. La superficie del hierro metálico se puede desactivar mediante un proceso conocido como *pasivación*. Cuando el metal se trata con un agente oxidante fuerte (como ácido nítrico concentrado), se forma una delgada capa de óxido. En los sistemas refrigerantes y en los radiadores a menudo se añade una disolución de cromato de sodio para evitar que se forme óxido.

La tendencia del hierro a la oxidación disminuye en forma considerable al alearse con otros metales. Por ejemplo, en el acero inoxidable, que es una aleación de hierro y cromo, la capa de óxido de cromo que se forma protege el hierro de la corrosión.

Los contenedores de hierro pueden cubrirse con una capa de otro metal como estaño o zinc. Es posible hacer una lata de “estaño” aplicando una fina película de estaño sobre el hierro. La herrumbre no se forma mientras la película esté intacta, pero aparece poco después de que se raspa la superficie. Si se comparan los potenciales estándar de reducción de estos metales, se verá que el hierro, de acuerdo con la regla de las diagonales, actúa como ánodo y el estaño como cátodo en el proceso de corrosión:



El proceso de protección es distinto en el recubrimiento del hierro con zinc o *galvanizado*. El zinc se oxida con más facilidad que el hierro (vea la tabla 18.1):



Aunque una pequeña raspadura exponga el hierro, el zinc es atacado de todos modos. En este caso, el zinc metálico funciona como ánodo y el hierro como cátodo.

En el proceso de *protección catódica*, el metal que va a ser protegido de la corrosión se convierte en el cátodo de una celda galvánica. En la figura 18.15 se muestra cómo se

Figura 18.15 Un clavo de hierro protegido catódicamente por un trozo de zinc no se oxida en agua, en tanto que uno sin tal protección se oxida fácilmente.



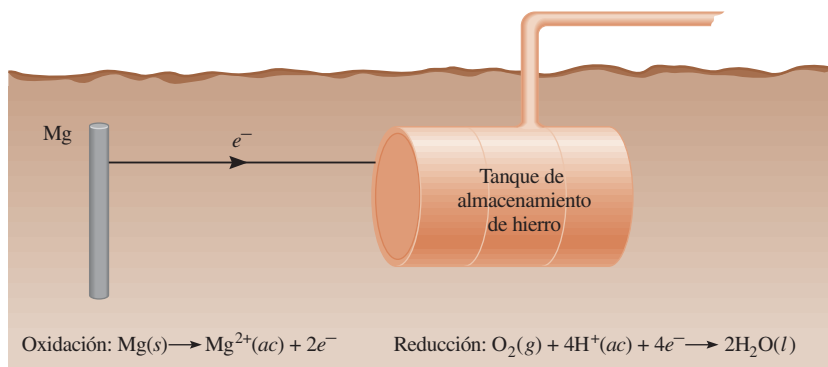


Figura 18.16 Protección catódica de un tanque de almacenamiento de hierro (cátodo) con magnesio, un metal más electropositivo (ánodo). Dado que en el proceso electroquímico sólo se consume el magnesio, algunas veces se le denomina ánodo de sacrificio.

evita la corrosión de un clavo de hierro al conectarlo a un trozo de zinc. Sin esta protección, el clavo se oxidaría rápidamente en el agua. La corrosión en las tuberías de hierro subterráneas y de los tanques de almacenamiento puede evitarse, o reducirse bastante, conectándolos a metales como el zinc y el magnesio, ya que éstos se oxidan más fácilmente que el hierro (figura 18.16).

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes metales puede actuar como ánodo de sacrificio para proteger el hierro: Sr, Ni, Pb, Co?

En la sección “Química en acción”, de la página 848, se explica que las molestias que ocasionan las amalgamas dentales pueden deberse a un fenómeno electroquímico.

18.8 Electrólisis

A diferencia de las reacciones redox espontáneas, que convierten la energía química en energía eléctrica, en la **electrólisis** se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo que se conoce como **celda electrolítica**. La electrólisis se basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas galvánicas. En esta sección estudiaremos tres ejemplos de electrólisis basados en estos principios; posteriormente, analizaremos los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

Electrólisis del cloruro de sodio fundido

En su fase fundida, el cloruro de sodio (un compuesto iónico) se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro. La figura 18.17a) es un diagrama de una *celda de Downs* que se emplea para la electrólisis de NaCl en gran escala. En el NaCl fundido, los cationes y los aniones son los iones Na^{+} y Cl^{-} , respectivamente. La figura 18.17b) es un diagrama simplificado que muestra las reacciones que tienen lugar en los electrodos. La celda electrolítica contiene un par de electrodos conectados a una batería. Ésta funciona como una “bomba de electrones” que los lleva hacia el cátodo, donde se efectúa la reducción y los retira del ánodo, donde se realiza la oxidación. Las reacciones en los electrodos son:

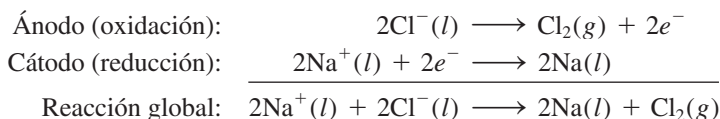
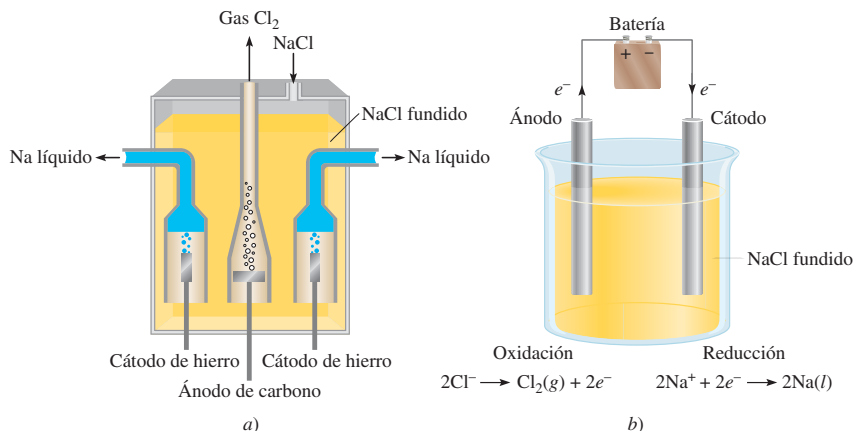


Figura 18.17 a) Dispositivo práctico denominado celda de Downs para la electrólisis del NaCl fundido (p.f. = 801°C). El sodio metálico formado en los cátodos se encuentra en el estado líquido. Dado que el sodio metálico líquido es más ligero que el NaCl fundido, el sodio flota hacia la superficie, como se muestra, y se recolecta. El gas cloro se forma en el ánodo y se recolecta en la parte superior. b) Diagrama simplificado que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del NaCl fundido. La batería es necesaria para conducir las reacciones no espontáneas.

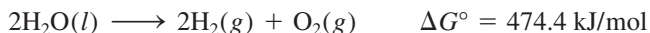


Este proceso es la fuente principal de sodio metálico puro y de gas cloro.

Los cálculos teóricos indican que el valor de E° para el proceso global es de aproximadamente -4 V , lo que significa que este proceso es no espontáneo. Por consiguiente, la batería debe suministrar un *mínimo* de 4 V para que la reacción se lleve a cabo. En la práctica, sin embargo, se necesita un voltaje mayor debido a la ineficiencia del proceso electrolítico y al sobrevoltaje, que será discutido en breve.

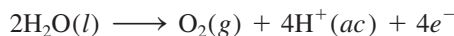
Electrólisis del agua

El agua contenida en un vaso en condiciones atmosféricas (1 atm y 25°C) no se descompone de manera espontánea en hidrógeno y oxígeno gaseosos porque el cambio de energía libre estándar de la reacción es una cantidad positiva grande:

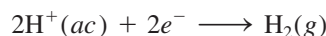


Sin embargo, esta reacción se puede inducir en una celda como la que se observa en la figura 18.18. Esta celda electrolítica está formada por un par de electrodos de un metal inerte, como el platino, sumergidos en agua. Cuando los electrodos se conectan a la batería no sucede nada, porque en el agua pura no hay suficientes iones para que lleven una buena cantidad de corriente eléctrica. (Recuerde que a 25°C, en el agua pura los iones H^+ y OH^- alcanzan solamente una concentración de $1 \times 10^{-7}\text{ M}$.) Por otro lado, la reacción se llevará a cabo rápidamente en una disolución de $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.1\text{ M}$ porque tiene suficiente cantidad de iones para conducir la electricidad. De inmediato empiezan a aparecer burbujas de gas en los dos electrodos.

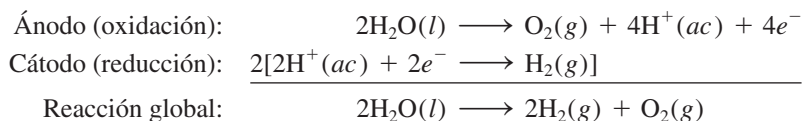
En la figura 18.19 se muestran las reacciones en los electrodos. El proceso que tiene lugar en el ánodo es



en tanto que en el cátodo tenemos



La reacción global está dada por



Observe que no hay consumo neto de H_2SO_4 .

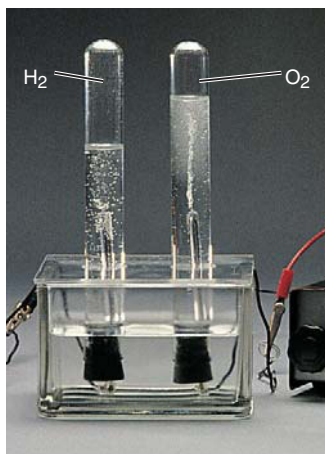


Figura 18.18 Aparato para la electrólisis del agua a pequeña escala. El volumen del gas hidrógeno generado en el cátodo es el doble del oxígeno gaseoso generado en el ánodo.

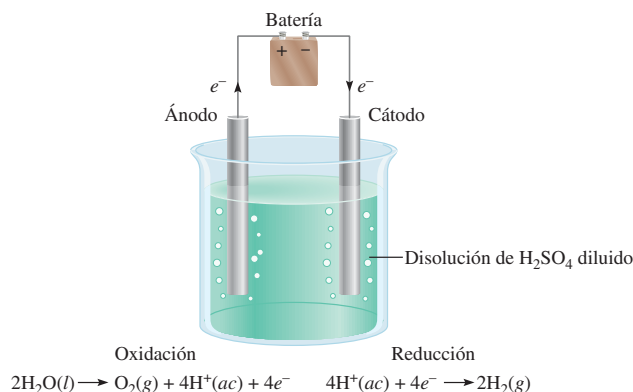


Figura 18.19 Diagrama que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del agua. Observe que los signos de los electrodos son opuestos a los de una celda galvánica. En una celda galvánica, el ánodo es negativo, debido a que suministra electrones al circuito externo. En una celda galvánica, el ánodo es positivo debido a que la batería extrae sus electrones.

Revisión de conceptos

Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio

Éste es el más complicado de los tres ejemplos de electrólisis que se estudian aquí, porque una disolución acuosa de cloruro de sodio contiene varias especies que pueden oxidarse y reducirse. Las reacciones de oxidación que se pueden llevar a cabo en el ánodo son:

En la tabla 18.1 encontramos que

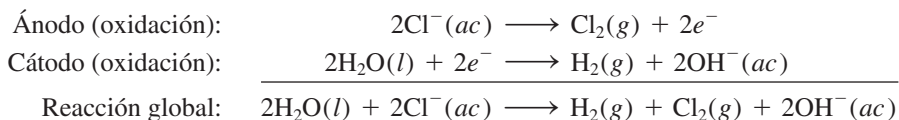
Los potenciales estándar de reducción de las reacciones (1) y (2) no son muy distintos, pero los valores sugieren que el H₂O debería oxidarse más bien en el ánodo. Sin embargo, en la práctica encontramos que el gas liberado en el ánodo es Cl₂, ¡no O₂! Cuando se estudian los procesos electrolíticos, a veces encontramos que el voltaje necesario para que se lleve a cabo una reacción es mucho mayor que lo que indica el potencial de electrodo. La diferencia entre el potencial de electrodo y el voltaje real necesario para la electrólisis se conoce como **sobrevoltaje**. El sobrevoltaje para formar O₂ es muy grande, así que, en condiciones normales de operación, en lugar de O₂, en realidad se forma el gas Cl₂ en el ánodo.

Las reducciones que pudieran darse en el cátodo son:

La reacción (5) se desecha porque tiene un potencial estándar de reducción muy negativo. La reacción (3) es más favorable que la (4) en condiciones de estado estándar. Sin embargo, a un pH de 7 (el pH de una disolución de NaCl), las dos ecuaciones son igual-

mente probables. Por lo general se utiliza la ecuación (4) para describir la reacción en el cátodo, porque la concentración de iones H^+ es muy baja (cerca de $1 \times 10^{-7} M$) como para que la reacción (3) sea una opción razonable.

Por consiguiente, las reacciones de semicelda en la electrólisis del cloruro de sodio acuoso son:



Como indica la reacción global, la concentración de iones Cl^- disminuye durante la electrólisis y aumenta la de los iones OH^- . Así, además de H_2 y Cl_2 , se obtiene NaOH como producto secundario útil al evaporar la disolución acuosa al término de la electrólisis.

Haciendo un análisis del proceso de electrólisis, conviene tener presente lo siguiente: los cationes tienden a reducirse en el cátodo y los aniones son más fáciles de oxidar en el ánodo; además, en una disolución acuosa, el agua misma puede oxidarse o reducirse. El resultado dependerá de la naturaleza de las demás especies presentes.

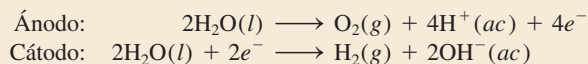
En el ejemplo 18.8 se describe la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Ejemplo 18.8

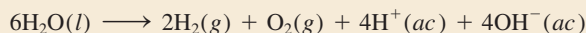
Se electroliza una disolución acuosa de Na_2SO_4 con un aparato como el que se ilustra en la figura 18.18. Si los productos formados en el ánodo y el cátodo son los gases oxígeno e hidrógeno, respectivamente, describa la electrólisis en función de las reacciones en los electrodos.

Estrategia Antes de buscar las reacciones en los electrodos, debemos considerar los siguientes factores: 1) Como el Na_2SO_4 no se hidroliza en agua, el pH de la disolución es cercano a siete. 2) Los iones Na^+ no se reducen en el cátodo, y los iones SO_4^{2-} no se oxidan en el ánodo. Estas conclusiones se fundamentan en la electrólisis del agua en ácido sulfúrico y en una disolución acuosa de cloruro de sodio. Por lo tanto, las reacciones de oxidación y reducción implican sólo moléculas de agua.

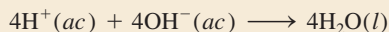
Solución Las reacciones en los electrodos son:



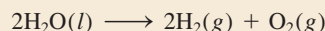
La reacción global, obtenida al duplicar los coeficientes de la reacción del cátodo y sumando el resultado a la reacción en el ánodo, es



Si se permite que los iones H^+ y OH^- se mezclen, entonces



y la reacción global queda



Ejercicio de práctica Se electroliza una disolución acuosa de $Mg(NO_3)_2$. ¿Cuáles son los productos gaseosos en el ánodo y el cátodo?

El ion SO_4^{2-} es la base conjugada del ácido débil HSO_4^- ($K_a = 1.3 \times 10^{-2}$). Sin embargo, el grado en que se hidroliza el ion SO_4^{2-} es insignificante. Además, el ion SO_4^{2-} no se oxida en el ánodo.

Problema similar: 18.46.

Revisión de conceptos

La electrólisis tiene muchas aplicaciones importantes en la industria, sobre todo en la extracción y purificación de metales. Estudiaremos algunas de estas aplicaciones en el capítulo 21.

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Originalmente Faraday desarrolló el tratamiento cuantitativo de la electrólisis. Él observó que la masa del producto formado (o de reactivo consumido) en un electrodo era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión. Por ejemplo, en la electrólisis de NaCl fundido, la reacción en el cátodo indica que se produce un átomo de Na cuando un ion Na^+ acepta un electrón del electrodo. Para reducir un mol de iones Na^+ , debemos suministrar un número de Avogadro (6.02×10^{23}) de electrones al cátodo. Por otra parte, la estequiometría de la reacción en el ánodo muestra que la oxidación de dos iones Cl^- genera una molécula de cloro. Por lo tanto, 1 mol de Cl_2 formado se debe a la transferencia de 2 moles de electrones provenientes de los iones Cl^- al ánodo. De igual forma, se necesitan 2 moles de electrones para reducir 1 mol de iones Mg^{2+} y 3 moles de electrones para reducir 1 mol de iones Al^{3+} :

En un experimento de electrólisis por lo general medimos la corriente (en amperes, A) que pasa a través de una celda electrolítica en cierto tiempo. La relación entre la carga (en coulombs, C) y la corriente es

es decir, un coulomb es la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto del circuito en un segundo cuando la corriente es de 1 ampere.

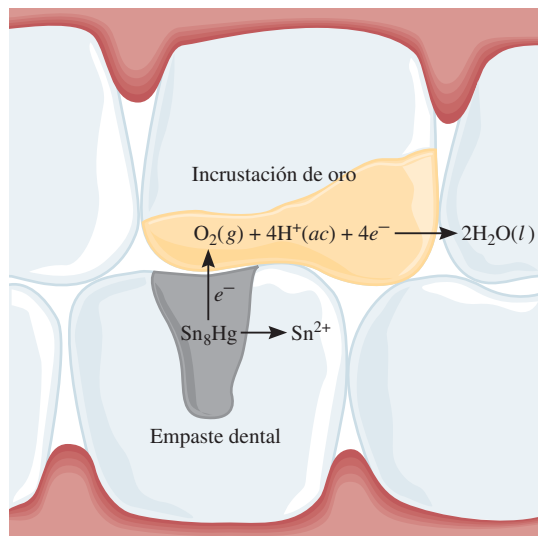
En la figura 18.20 se muestran los pasos necesarios para calcular la cantidad de sustancias producidas en la electrólisis. A fin de ilustrar este procedimiento, considere el CaCl_2 fundido en una celda electrolítica. Suponga que se hace pasar una corriente de 0.452 amperes a través de la celda durante 1.50 horas. ¿Qué cantidad de producto se formará

Molestia producida por las amalgamas dentales

En la odontología moderna, el material de uso más común para el empaste de los dientes cariados se conoce como *amalgama dental* [una amalgama es una sustancia constituida por la combinación del mercurio con otro(s) metal(es)]. En realidad, la amalgama dental está compuesta por tres fases sólidas que tienen estequiometrías que corresponden aproximadamente a Ag_2Hg_3 , Ag_3Sn y Sn_8Hg . Los potenciales estándar de reducción de estas fases sólidas son: $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Ag}_2\text{Hg}_3$, 0.85 V; $\text{Sn}^{2+}/\text{Ag}_3\text{Sn}$, -0.05 V, y $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}$, -0.13 V.

Quienquiera que muerda un pedazo de papel aluminio (como el que se utiliza en la envoltura de dulces) de tal forma que el papel oprima la amalgama dental, probablemente experimentará un dolor agudo momentáneo. En realidad, lo que sucede es que se crea una celda galvánica en la boca con el aluminio ($E^\circ = -1.66$ V) como el ánodo, la amalgama como el cátodo y la saliva como el electrólito. El contacto entre el papel aluminio y la amalgama pone en cortocircuito a la celda, lo que ocasiona que fluya una corriente débil entre los electrodos. Esta corriente estimula el nervio sensible del diente, provocando una sensación desagradable.

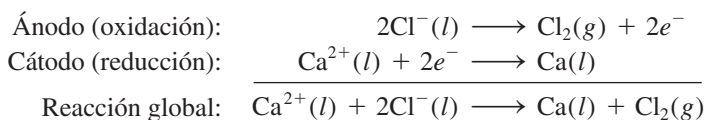
Otro tipo de molestia se produce cuando un metal menos electropositivo entra en contacto con un empaste dental. Por ejemplo, si un empaste hace contacto con una incrustación de oro en un diente cercano, el empaste se corroerá. En este caso, el empaste dental actúa como el ánodo y la incrustación como el cátodo. Con respecto a los valores de E° para las tres fases, se puede observar que la fase Sn_8Hg es la que se co-



Corrosión de un empaste dental producida por el contacto con una incrustación de oro.

orroerá con más probabilidad. Cuando esto sucede, la liberación de iones $\text{Sn}(\text{II})$ en la boca produce un sabor metálico desagradable. La corrosión prolongada finalmente dará por resultado otra visita al dentista para que reemplace el empaste dental.

en el ánodo y en el cátodo? Para resolver problemas de electrólisis de este tipo, primero hay que determinar las especies que se oxidarán en el ánodo y las que se reducirán en el cátodo. En este caso la elección es simple, porque sólo se tienen iones Ca^{2+} y Cl^- en el CaCl_2 fundido, de modo que las semirreacciones y la reacción global son:



Las cantidades de calcio metálico y de gas cloro formados dependen del número de electrones que pasan a través de la celda electrolítica, que a su vez depende del producto de la corriente por el tiempo, es decir, de la carga:

$$? \text{ C} = 0.452 \text{ A} \times 1.50 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 2.44 \times 10^3 \text{ C}$$

Como 1 mol de $e^- = 96\,500\text{ C}$ y se necesitan 2 moles de e^- para reducir 1 mol de iones Ca^{2+} , la masa de Ca metálico formado en el cátodo se calcula como sigue:

$$? \text{ g Ca} = 2.44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{40.08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = 0.507 \text{ g Ca}$$

La reacción en el ánodo indica que se produce 1 mol de cloro por dos moles de e^- de electricidad. Así que la masa de gas cloro formado es

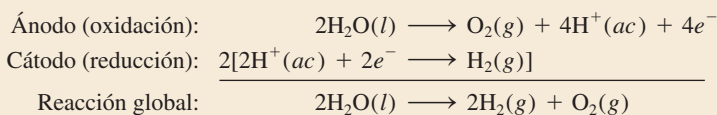
$$? \text{ g Cl}_2 = 2.44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{70.90 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0.896 \text{ g Cl}_2$$

En el ejemplo 18.9 se le aplica este procedimiento a la electrólisis de una disolución acuosa.

Ejemplo 18.9

Se pasa una corriente de 1.26 A a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido durante 7.44 horas. Escriba las reacciones de semicelda y calcule el volumen de los gases generados a TPE.

Estrategia En el transcurso del capítulo (vea la página 844) establecimos que las reacciones de semicelda para este proceso son:



De acuerdo con la figura 18.20, se llevan a cabo los siguientes pasos de conversión para calcular la cantidad de O_2 en moles.

$$\text{corriente} \times \text{tiempo} \rightarrow \text{coulombs} \rightarrow \text{moles de } e^- \rightarrow \text{moles de } \text{O}_2$$

Después, mediante la ecuación del gas ideal podemos calcular el volumen de O_2 en litros a TPE. Se puede utilizar un procedimiento similar para H_2 .

Solución Primero calculamos el número de coulombs de electricidad que pasan a través de la celda:

$$? \text{ C} = 1.26 \text{ A} \times 7.44 \text{ h} \times \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 3.37 \times 10^4 \text{ C}$$

Después, convertimos el número de coulombs a número de moles de electrones

$$3.37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} = 0.349 \text{ mol } e^-$$

En la semirreacción de oxidación podemos ver que 1 mol de $\text{O}_2 \approx 4$ moles de e^- . Por lo tanto, el número de moles de O_2 generados es

$$0.349 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol } \text{O}_2}{4 \text{ mol } e^-} = 0.0873 \text{ mol } \text{O}_2$$

El volumen de 0.0873 moles de O_2 a TPE está dado por

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0.0873 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1.96 \text{ L} \end{aligned}$$

(continúa)

El procedimiento para el hidrógeno es similar. Para simplificar, se combinan los primeros dos pasos para calcular el número de moles de H_2 generado:

$$3.37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2}{2 \text{ mol } e^-} = 0.175 \text{ mol } \text{H}_2$$

El volumen de 0.175 moles de H_2 a TPE está dado por

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0.175 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \\ &= 3.92 \text{ L} \end{aligned}$$

Verificación Observe que el volumen de H_2 es el doble del volumen de O_2 (vea la figura 18.18), que es lo que se esperaría de acuerdo con la ley de Avogadro (a la misma temperatura e igual presión, el volumen es directamente proporcional al número de moles de los gases).

Ejercicio de práctica Se hace pasar una corriente constante a través de una celda electrolítica que contiene MgCl_2 fundido durante 18 horas. Si se obtienen $4.8 \times 10^5 \text{ g}$ de Cl_2 , ¿cuál es la corriente en amperes?

Problema similar: 18.51.

Ecuaciones básicas

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \quad (18.1)$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \quad (18.2)$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{celda}}^{\circ} \quad (18.3)$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (18.5)$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (18.6)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad (18.8)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.9)$$

Calcula la fem estándar de una celda galvánica.

Relaciona el cambio de energía libre con la fem de la celda.

Relaciona el cambio de energía libre estándar con la fem estándar de la celda.

Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.

Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.

Relaciona la fem de la celda con las concentraciones bajo condiciones de estado no estándar.

Relaciona la fem de la celda con las concentraciones bajo condiciones de estado no estándar.

Resumen de conceptos

- Las reacciones redox implican la transferencia de electrones. Las ecuaciones que representan los procesos redox se balancean con el método del ion-electrón.
- Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones y, por lo tanto, son reacciones redox.
- En una celda galvánica se produce electricidad gracias a una reacción química espontánea. La oxidación y la reducción se llevan a cabo por separado en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, y los electrones fluyen a través de un circuito externo.
- Las dos partes de una celda galvánica son las semiceldas, y las reacciones en los electrodos son las reacciones de semicelda. Un puente salino permite el flujo de iones entre las semiceldas.
- La fuerza electromotriz (fem) de una celda es la diferencia de voltaje entre los dos electrodos. En el circuito externo,

- los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo en una celda galvánica. En disolución, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.
- La cantidad de electricidad que transporta un mol de electrones es igual a 96 500 C.
 - Los potenciales estándar de reducción indican la tendencia relativa a proceder de las semirreacciones de reducción, y pueden utilizarse para predecir los productos, la dirección y la espontaneidad de las reacciones redox entre diversas sustancias.
 - La disminución de la energía libre de un sistema en una reacción redox espontánea es igual al trabajo eléctrico realizado por el sistema sobre los alrededores, o $\Delta G = -nFE$.
 - La constante de equilibrio de una reacción redox se puede conocer a partir de la fuerza electromotriz estándar de una celda.
 - La ecuación de Nernst establece la relación entre la fem de la celda y las concentraciones de los reactivos y los productos en condiciones de estado no estándar.
 - Las baterías, formadas por una o más celdas galvánicas, se utilizan ampliamente como fuentes de energía autónomas. Las más conocidas son la batería seca, tal como la celda de Leclanché, la batería de mercurio y la batería o acumulador de plomo de los automóviles. Las celdas de combustible producen energía eléctrica a partir de un suministro continuo de reactivos.
 - La corrosión de los metales, como la oxidación del hierro, es un fenómeno electroquímico.
 - Para inducir una reacción química no espontánea en una celda electrolítica se emplea corriente eléctrica de una fuente externa. La cantidad de producto formado o de reactivo consumido dependerá de la cantidad de electricidad transferida al electrodo.

Términos básicos

Ánodo, p. 818	Celda galvánica, p. 818	Constante de Faraday (F), p. 826	Potencial estándar de reducción, p. 820
Batería, p. 834	Corrosión, p. 840	Fem estándar (E°_{celda}), p. 821	Reacción de semicelda, p. 818
Cátodo, p. 818	Ecuación de Nernst, p. 830	Fuerza electromotriz (fem, E), p. 819	Sobrevoltaje, p. 845
Celda de combustible, p. 837	Electrólisis, p. 843		Voltaje de la celda, p. 819
Celda electrolítica, p. 843	Electroquímica, p. 815		

Preguntas y problemas

Balaceo de ecuaciones redox

Problemas

- Balacee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (en disolución ácida)
 - $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (en disolución básica)
 - $\text{CN}^- + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{CNO}^- + \text{MnO}_2$ (en disolución básica)
 - $\text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$ (en disolución básica)
 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (en disolución ácida)
- Balacee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:
 - $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (en disolución básica)
 - $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{SnO}_2^{2-} \longrightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi}$ (en disolución básica)

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$ (en disolución ácida)
- $\text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$ (en disolución ácida)

Celdas galvánicas y fem estándar

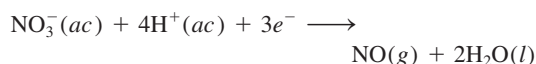
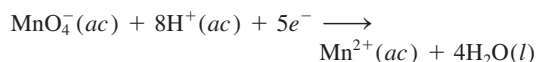
Preguntas de repaso

- Defina los siguientes términos: “ánodo”, “cátodo”, “voltaje de la celda”, “fuerza electromotriz”, “potencial estándar de reducción”.
- Describa las características fundamentales de una celda galvánica. ¿Por qué están separados los dos componentes de la celda?
- ¿Cuál es la función del puente salino? ¿Qué tipo de electrolito deberá utilizarse en él?
- ¿Qué es un diagrama de celda? Escriba el diagrama de celda para una celda galvánica compuesta de un electrodo de Al en contacto con una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M y un electrodo de Ag en contacto con una disolución de AgNO_3 1 M.

- 18.7 ¿Cuál es la diferencia entre las semirreacciones que se estudiaron en los procesos redox en el capítulo 4 y las reacciones de semicelda descritas en la sección 18.2?
- 18.8 Poco después de que una celda de Daniell (vea la figura 18.1) estuvo funcionando, un estudiante se da cuenta de que la fem de la celda comienza a disminuir. ¿Por qué?
- 18.9 Utilice la información de la tabla 2.1 para calcular la constante de Faraday.
- 18.10 Discuta la espontaneidad de una reacción electroquímica en función de su fem estándar (E°_{celda}).

Problemas

- 18.11 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Mg/Mg^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C . Escriba la ecuación de la reacción de la celda en condiciones de estado estándar.
- 18.12 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Ag/Ag^+ y Al/Al^{3+} . Escriba la ecuación de la reacción de la celda que se lleva a cabo en condiciones de estado estándar.
- 18.13 Prediga si el Fe^{3+} puede oxidar al ion I^- hasta I_2 en condiciones de estado estándar.
- 18.14 ¿Cuál de los siguientes reactivos es capaz de oxidar el H_2O a $\text{O}_2(\text{g})$ en condiciones de estado estándar? $\text{H}^+(\text{ac})$, $\text{Cl}^-(\text{ac})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$, $\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$, $\text{MnO}_4^-(\text{ac})$ (en ácido).
- 18.15 Para las siguientes semirreacciones:



prediga si los iones NO_3^- oxidarán el Mn^{2+} a MnO_4^- en condiciones de estado estándar.

- 18.16 Prediga si las siguientes reacciones sucederán espontáneamente en disolución acuosa a 25°C . Suponga que la concentración inicial de todas las especies disueltas es de 1.0 M .
- a) $\text{Ca}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cd}(\text{s})$
- b) $2\text{Br}^-(\text{ac}) + \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Sn}(\text{s})$
- c) $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Ni}(\text{s})$
- d) $\text{Cu}^+(\text{ac}) + \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$
- 18.17 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente oxidante en condiciones de estado estándar? a) Br_2 o Au^{3+} , b) H_2 o Ag^+ , c) Cd^{2+} o Cr^{3+} , d) O_2 en medio ácido u O_2 en medio básico.
- 18.18 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente reductor en condiciones de estado estándar? a) Na o Li , b) H_2 o I_2 , c) Fe^{2+} o Ag , d) Br^- o Co^{2+} .
- 18.19 Considere la reacción electroquímica $\text{Sn}^{2+} + \text{X} \rightarrow \text{Sn} + \text{X}^{2+}$. Dado que $E^\circ_{\text{celda}} = 0.14\text{ V}$, ¿cuál es el E° para la semirreacción X^{2+}/X ?

- 18.20 El E°_{celda} para la siguiente celda es 1.54 V a 25°C .



Calcule el potencial estándar de reducción para la semicelda U^{3+}/U .

Espontaneidad de las reacciones redox

Preguntas de repaso

- 18.21 Escriba las ecuaciones que relacionan el ΔG° y la K con la fem estándar de una celda. Defina todos los términos.
- 18.22 El valor E° de la reacción de una celda es positivo y el de la reacción de otra celda es negativo. ¿La reacción de qué celda formará más productos en equilibrio?

Problemas

- 18.23 ¿Cuál es la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C ?

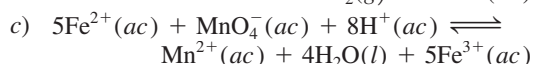
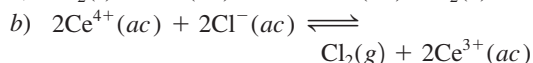
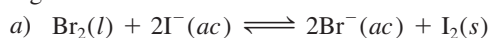


- 18.24 La constante de equilibrio de la reacción

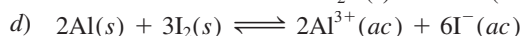
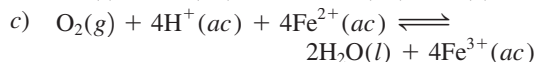
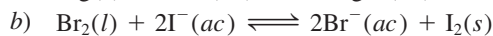
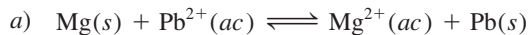


es de 2.69×10^{12} a 25°C . Calcule el E° de la celda formada por las semiceldas de Sr/Sr^{2+} y Mg/Mg^{2+} .

- 18.25 Utilice los potenciales estándar de reducción para encontrar la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 25°C :



- 18.26 Calcule el ΔG° y la K_c de las siguientes reacciones a 25°C :



- 18.27 ¿Qué reacción espontánea se llevará a cabo en condiciones de estado estándar entre los iones Ce^{4+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} en disolución acuosa? Calcule el ΔG° y la K_c de la reacción.

- 18.28 Dado que $E^\circ = 0.52\text{ V}$ para la reacción de reducción $\text{Cu}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$, calcule el E° , el ΔG° y la K de la siguiente reacción a 25°C :



Efecto de la concentración sobre la fem de la celda

Preguntas de repaso

- 18.29 Escriba la ecuación de Nernst y explique todos los términos.

18.30 Escriba la ecuación de Nernst para los siguientes procesos a cierta temperatura T :

- a) $\text{Mg}(s) + \text{Sn}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{Sn}(s)$
 b) $2\text{Cr}(s) + 3\text{Pb}^{2+}(ac) \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 3\text{Pb}(s)$

Problemas

18.31 ¿Cuál es el potencial de una celda formada por las semiceldas de Zn/Zn^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C , si $[\text{Zn}^{2+}] = 0.25\text{ M}$ y $[\text{Cu}^{2+}] = 0.15\text{ M}$?

18.32 Calcule el E° , el E y el ΔG de las siguientes reacciones de celda:

- a) $\text{Mg}(s) + \text{Sn}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + \text{Sn}(s)$
 $[\text{Mg}^{2+}] = 0.045\text{ M}$, $[\text{Sn}^{2+}] = 0.035\text{ M}$
 b) $3\text{Zn}(s) + 2\text{Cr}^{3+}(ac) \longrightarrow 3\text{Zn}^{2+}(ac) + 2\text{Cr}(s)$
 $[\text{Cr}^{3+}] = 0.010\text{ M}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.0085\text{ M}$

18.33 Calcule el potencial estándar de una celda formada por la semicelda de Zn/Zn^{2+} y el EEH. ¿Cuál será la fem de la celda si $[\text{Zn}^{2+}] = 0.45\text{ M}$, $P_{\text{H}_2} = 2.0\text{ atm}$ y $[\text{H}^+] = 1.8\text{ M}$?

18.34 ¿Cuál es la fem de una celda formada por las semiceldas de Pb^{2+}/Pb y $\text{Pt}/\text{H}^+/\text{H}_2$ si $[\text{Pb}^{2+}] = 0.10\text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.050\text{ M}$ y $P_{\text{H}_2} = 1.0\text{ atm}$?

18.35 Con referencia al esquema de la celda que se muestra en la figura 18.1, calcule la proporción de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ con que se produce espontáneamente la siguiente reacción a 25°C :



18.36 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración:



Baterías y celdas de combustible

Preguntas de repaso

- 18.37 Explique las diferencias entre una celda galvánica primaria (una celda que no es recargable) y un acumulador (por ejemplo, el de plomo), que sí es recargable.
 18.38 Analice las ventajas y desventajas de las celdas de combustible sobre las plantas de energía convencionales para la producción de electricidad.

Problemas

18.39 La celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno se describe en la sección 18.6. a) ¿Qué volumen de $\text{H}_2(g)$, almacenado a 25°C a una presión de 155 atm , se necesitaría para que un motor eléctrico funcionara con una corriente de 8.5 A durante 3.0 h ? b) ¿Qué volumen (en litros) de aire por minuto pasará a través de la celda a 25°C y 1.00 atm para que el motor funcione? Suponga que el aire tiene 20% de O_2 en volumen y que todo el O_2 se consume en la celda. Los demás componentes del aire no participan en las reacciones de esta celda. Suponga comportamiento de gas ideal.

18.40 Calcule la fem estándar de la celda de combustible de propano descrita en la página 838 a 25°C , considerando que el ΔG_f° del propano es de -23.5 kJ/mol .

Corrosión

Preguntas de repaso

- 18.41 Los utensilios de acero, como las tuercas y los tornillos, suelen recubrirse con una delgada capa de cadmio. Explique qué función tiene esta capa.
 18.42 El “hierro galvanizado” es una hoja de acero recubierta con zinc; las latas de “estaño” se fabrican de hojas de acero recubiertas con estaño. Describa qué función tienen estos recubrimientos y la electroquímica de las reacciones de corrosión que suceden cuando un electrólito entra en contacto con la superficie raspada de una hoja de hierro galvanizado o una lata de estaño.
 18.43 La plata empañada contiene Ag_2S . Las manchas de los utensilios de plata se pueden remover sumergiéndolos en un recipiente de aluminio que contenga una disolución de un electrólito inerte, tal como el NaCl . Explique el principio electroquímico de este procedimiento. [El potencial estándar de reducción de la reacción de semicelda $\text{Ag}_2\text{S}(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{S}^{2-}(ac)$ es de -0.71 V .]
 18.44 La tendencia del hierro a oxidarse depende del pH de la disolución. Explique esto.

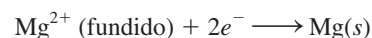
Electrólisis

Preguntas de repaso

- 18.45 ¿Qué diferencia existe entre una celda galvánica (como la de Daniell) y una celda electrolítica?
 18.46 Describa la electrólisis de una disolución acuosa de KNO_3 .

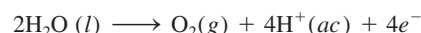
Problemas

18.47 La semirreacción en un electrodo es



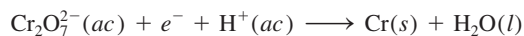
Calcule los gramos de magnesio que se formarán al aplicar 1.00 F al electrodo.

- 18.48 Considere la electrólisis del cloruro de bario fundido, BaCl_2 . a) Escriba las semirreacciones. b) ¿Cuántos gramos de bario metálico se generan al pasar 0.50 A durante 30 minutos ?
 18.49 Considerando únicamente el costo de la electricidad, ¿sería más barato producir una tonelada de sodio o una tonelada de aluminio por electrólisis?
 18.50 Si el costo de la electricidad para producir magnesio por electrólisis de cloruro de magnesio fundido es de $155\text{ dólares por tonelada de metal}$, ¿cuál sería el costo (en dólares) de la electricidad necesaria para producir: a) $10.0\text{ toneladas de aluminio}$, b) $30.0\text{ toneladas de sodio}$, c) $50.0\text{ toneladas de calcio}$?
 18.51 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es



Si se recogen 0.076 L de O_2 a $25^\circ C$ y 755 mmHg, ¿cuántas moles de electrones tuvieron que hacerse pasar a través de la disolución?

- 18.52** ¿Cuántas moles de electrones se necesitan para producir: a) 0.84 L de O_2 a exactamente 1 atm y $25^\circ C$ a partir de una disolución acuosa de H_2SO_4 ; b) 1.50 L de Cl_2 a 750 mmHg a $20^\circ C$ a partir de $NaCl$ fundido; c) 6.0 g de Sn a partir de $SnCl_2$ fundido?
- 18.53 Calcule qué cantidades de Cu y Br_2 se producen en 1.0 h en unos electrodos inertes en contacto con una disolución de $CuBr_2$ al pasar una corriente de 4.50 A.
- 18.54** Durante la electrólisis de una disolución acuosa de $AgNO_3$ se depositaron 0.67 g de Ag después de cierto tiempo. a) Escriba la semirreacción de la reducción de la Ag^+ . b) ¿Cuál es la probable semirreacción de oxidación? c) Calcule la cantidad de electricidad (en coulombs) utilizada.
- 18.55 Se pasa una corriente continua a través de $CoSO_4$ fundido hasta que se producen 2.35 g de cobalto metálico. Calcule el número de coulombs de electricidad utilizados.
- 18.56** Una corriente eléctrica constante fluye durante 3.75 h a través de dos celdas electrolíticas conectadas en serie. Una de ellas contiene una disolución de $AgNO_3$ y la otra una disolución de $CuCl_2$. Durante este tiempo se depositan 2.00 g de plata en la primera celda. a) ¿Cuántos gramos de cobre se depositaron en la segunda celda? b) ¿Cuál es el flujo de corriente, en amperes?
- 18.57 ¿Cuál es la velocidad de producción (en kg por hora) de gas cloro en una celda electrolítica que utiliza $NaCl$ acuoso como electrolito y por la cual pasa una corriente de 1.500×10^3 A? La eficiencia del ánodo para la oxidación del Cl^- es de 93.0%.
- 18.58** El recubrimiento de cromo se aplica por electrólisis a objetos suspendidos en una disolución de dicromato, de acuerdo con la siguiente semirreacción (no balanceada):

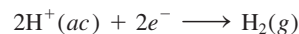


¿Cuánto tiempo (en horas) tomaría aplicar un recubrimiento de cromo de 1.0×10^{-2} mm de espesor a la defensa de un auto, cuya área superficial es de 0.25 m², en una celda electrolítica en la que pasa una corriente de 25.0 A? (La densidad del cromo es de 7.19 g/cm³.)

- 18.59 Al pasar una corriente de 0.750 A durante 25.0 minutos en una disolución de $CuSO_4$, se depositaron 0.369 g de cobre. Con esta información calcule la masa molar del cobre.
- 18.60** Mediante el paso de una corriente de 3.00 A durante 304 s, se depositaron 0.300 g de cobre a partir de una disolución de $CuSO_4$. Calcule el valor de la constante de Faraday.
- 18.61 En cierto experimento de electrólisis se depositaron 1.44 g de Ag en una celda que contenía una disolución acuosa de $AgNO_3$, mientras que en otra celda, conecta-

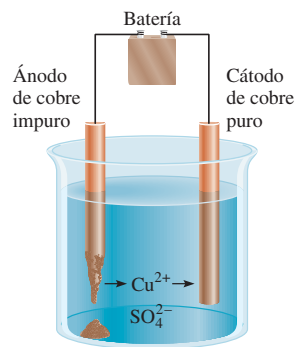
da en serie con la celda de $AgNO_3$ y que contenía una disolución acuosa de XCl_3 , se depositaron 0.120 g de cierto metal X. Calcule la masa molar de X.

- 18.62** Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es



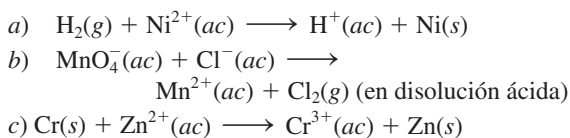
Si se recogen 0.845 L de H_2 a $25^\circ C$ y 782 mmHg, ¿cuántas moles de electrones tuvieron que pasar a través de la disolución?

- 18.63 Una corriente uniforme de 10.0 A se hace pasar a través de tres celdas electrolíticas durante 10.0 min. Calcule la masa de los metales formados si las disoluciones son $AgNO_3$ 0.10 M, $Cu(NO_3)_2$ 0.10 M y $Au(NO_3)_3$ 0.10 M.
- 18.64** Por medios industriales, el metal cobre se puede purificar electrolíticamente de acuerdo con el siguiente arreglo. El ánodo es el electrodo de Cu impuro, y el cátodo es el electrodo de Cu puro. Los electrodos están inmersos en una disolución de $CuSO_4$. a) Escriba las reacciones de semicelda en los electrodos. b) Calcule la masa (en g) del Cu purificado después de pasar una corriente de 20 A durante 10 h. c) Explique por qué impurezas como Zn, Fe, Au y Ag no se depositan en los electrodos.



Problemas adicionales

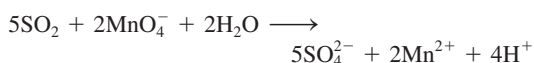
- 18.65 Una celda de Daniell consiste en un electrodo de zinc en 1.00 L de disolución $ZnSO_4$ 1.00 M y un electrodo de Cu en 1.00 L de disolución $CuSO_4$ 1.00 M a $25^\circ C$. Se toma una corriente uniforme de la celda de 10.0 A. Calcule el E_{celda} después de 1.00 h. Suponga que los volúmenes permanecen constantes.
- 18.66** Se construye una celda de concentración que tiene electrodos de Cu en dos disoluciones de $CuSO_4$, A y B. A $25^\circ C$, las presiones osmóticas de las dos disoluciones son 48.9 atm y 4.89 atm, respectivamente. Calcule el E_{celda} suponiendo que no hay formación de pares iónicos.
- 18.67 Para cada una de las siguientes reacciones redox, i) escriba las semirreacciones; ii) escriba la ecuación balanceada para la reacción global; iii) determine en qué dirección procederá la reacción de manera espontánea en condiciones de estado estándar:



18.68 La oxidación de 25.0 mL de una disolución de Fe^{2+} consume 26.0 mL de una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.0250 M en un medio ácido. Balancee la siguiente ecuación y calcule la concentración molar del Fe^{2+} :



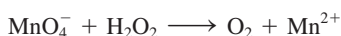
18.69 El SO_2 presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La concentración de SO_2 se puede determinar por valoración con una disolución valorada de permanganato, de la siguiente forma:



Calcule el número de gramos de SO_2 presentes en una muestra de aire si en la valoración se consumen 7.37 mL de una disolución de KMnO_4 0.00800 M.

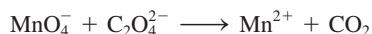
18.70 Una muestra de un mineral de hierro de 0.2792 g se disolvió en un exceso de una disolución ácida diluida. Todo el hierro se convirtió primero en iones $\text{Fe}(\text{II})$. Para valorar la disolución se necesitaron 23.30 mL de KMnO_4 0.0194 M para la oxidación a iones $\text{Fe}(\text{III})$. Calcule el porcentaje en masa de hierro en el mineral.

18.71 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente por valoración con una disolución estándar de permanganato de potasio en medio ácido, de acuerdo con la siguiente ecuación no balanceada:



a) Balancee esta ecuación. b) Si se consumieron 36.44 mL de una disolución de KMnO_4 0.01652 M para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H_2O_2 , calcule la molaridad de esta disolución.

18.72 El ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) está presente en muchas plantas y verduras. a) Balancee la siguiente ecuación en disolución ácida:



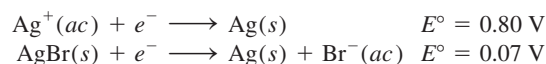
b) Si una muestra de 1.00 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ consume 24.0 mL de disolución de KMnO_4 0.0100 M para que se alcance el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en la muestra?

18.73 Complete la tabla siguiente. Determine en qué casos la reacción de la celda es espontánea o no espontánea, o está en equilibrio.

E	ΔG	Reacción de la celda
> 0		
	> 0	
$= 0$		

18.74 El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es insoluble en agua. Esta propiedad se ha utilizado para medir la cantidad de iones Ca^{2+} en la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución estándar de KMnO_4 , como se describió en el problema 18.72. En una prueba se encuentra que el oxalato de calcio, aislado de una muestra de 10.0 mL de sangre, consume 24.2 mL de KMnO_4 9.56×10^{-4} M en la valoración. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

18.75 Con la siguiente información, calcule el producto de solubilidad del AgBr :

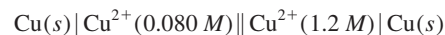


18.76 Considere la celda galvánica formada por un EEH y una semicelda que utiliza la semirreacción $\text{Ag}^+(\text{ac}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$. a) Calcule el potencial estándar de la celda. b) ¿Cuál es la reacción espontánea de la celda en condiciones de estado estándar? c) Calcule el potencial de la celda cuando el valor de $[\text{H}^+]$ en el electrodo de hidrógeno cambia a: i) 1.0×10^{-2} M y ii) 1.0×10^{-5} M. Los demás reactivos se mantienen en condiciones de estado estándar. d) De acuerdo con el arreglo de esta celda, sugiera un diseño para un potenciómetro.

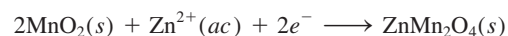
18.77 Una celda galvánica está formada de un electrodo de plata en contacto con 346 mL de una disolución de AgNO_3 0.100 M y un electrodo de magnesio en contacto con 288 mL de una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0.100 M. a) Calcule el E de la celda a 25°C. b) Se pasa una corriente a través de la celda hasta que se depositan 1.20 g de plata en el electrodo de plata. Calcule el E de la celda en esta etapa.

18.78 Explique por qué razón el gas cloro se puede preparar al electrolizar una disolución acuosa de NaCl , en tanto que el gas flúor no se puede preparar por electrólisis de una disolución acuosa de NaF .

18.79 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración a 25°C:



18.80 La reacción catódica en la celda de Leclanché está dada por la reacción



Si una celda de Leclanché produce una corriente de 0.0050 A, calcule cuántas horas durará esta corriente si inicialmente hay 4.0 g de MnO_2 en la celda. Suponga que hay un exceso de iones Zn^{2+} .

18.81 Suponga que se le pide verificar experimentalmente las reacciones de los electrodos que se muestran en el ejemplo 18.8. Además del equipo y de la disolución, se le dan dos trozos de papel tornasol, uno azul y otro rojo. Describa los pasos que seguiría en este experimento.

- 18.82** Durante varios años no se tenía claro si los iones mercurio(I) existían en disolución como Hg^+ o como Hg_2^{2+} . Para distinguir entre estas dos posibilidades se podría establecer el siguiente sistema:



donde la disolución A contiene 0.263 g de nitrato de mercurio(I) por litro y la disolución B contiene 2.63 g de nitrato de mercurio(I) por litro. Si la fem medida para esta celda es de 0.0289 V a 18°C, ¿qué se podría concluir acerca de la naturaleza de los iones mercurio(I)?

- 18.83** Una disolución acuosa de KI, a la cual se añadieron unas gotas de fenoltaleína, se electrolizó con un dispositivo como el que se muestra a continuación:



Describa lo que observaría en el ánodo y en el cátodo. (*Sugerencia:* El yodo molecular es sólo ligeramente soluble en agua, pero en presencia de iones I^- , forma iones I_3^- de color café [vea el problema 12.102].)

- 18.84** Un trozo de magnesio metálico que pesa 1.56 g se sumerge en 100.0 mL de AgNO_3 0.100 M a 25°C. Calcule los valores de $[\text{Mg}^{2+}]$ y $[\text{Ag}^+]$ en disolución en el equilibrio. ¿Cuál es la masa de magnesio remanente? El volumen permanece constante.
- 18.85** Describa un experimento que le permita determinar cuál es el cátodo y cuál es el ánodo en una celda galvánica que utiliza electrodos de cobre y de zinc.
- 18.86** Una disolución acidificada se electrolizó usando electrodos de cobre. Al pasar una corriente constante de 1.18 A, el ánodo perdió 0.584 g después de 1.52×10^3 s. a) ¿Cuál es el gas producido en el cátodo y cuál su volumen a TPE? b) Dado que la carga de un electrón es de 1.6022×10^{-19} C, calcule el número de Avogadro. Suponga que el cobre se oxida a iones Cu^{2+} .
- 18.87** En cierto experimento de electrólisis donde participan iones Al^{3+} , se recuperan 60.2 g de Al cuando se utiliza una corriente de 0.352 A. ¿Cuántos minutos duró la electrólisis?
- 18.88** Considere la oxidación del amoníaco:



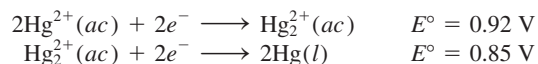
a) Calcule el ΔG° de la reacción. b) Si esta reacción fuera a utilizarse en una celda de combustible, ¿cuál debería ser el potencial estándar de la celda?

- 18.89** Cuando una disolución acuosa que contiene una sal de oro(III) se electroliza, el oro metálico se deposita en el cátodo, y en el ánodo se genera gas oxígeno. a) Si 9.26 g de Au se depositan en el cátodo, calcule el volumen (en litros) que se genera de O_2 a 23°C y 747 mmHg. b) ¿Cuál es la corriente que se usa si el proceso electrolítico toma 2.00 h?

- 18.90** En un experimento de electrólisis un estudiante pasa la misma cantidad de electricidad a través de dos celdas electrolíticas, una de ellas contiene una sal de plata y la otra una sal de oro. Al paso del tiempo, encuentra que se han depositado 2.64 g de Ag y 1.61 g de Au en los cátodos. ¿Cuál es el estado de oxidación del oro en la sal de oro?

- 18.91** A la gente que vive en los países con clima frío, donde abunda la nieve, se les advierte que no calienten sus cocheras en el invierno. ¿En qué base electroquímica se fundamenta esta recomendación?

- 18.92** Dadas



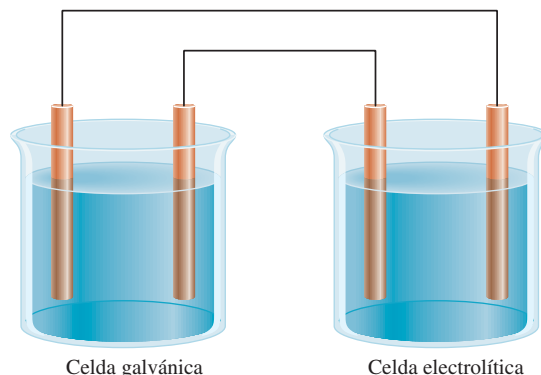
calcule el ΔG° y la K del siguiente proceso a 25°C:



(La reacción anterior es un ejemplo de una *reacción de desproporción*, donde un elemento que está en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo.)

- 18.93** Se puede construir una celda galvánica con $E^\circ_{\text{celda}} = 0.30$ V usando un electrodo Fe en una disolución $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M y ya sea un electrodo de Sn en una disolución de $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M o un electrodo de Cr en una disolución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 1.0 M, a pesar de que Sn^{2+}/Sn y Cr^{3+}/Cr tienen diferentes potenciales estándar de reducción. Explique.

- 18.94** Aquí se muestra una celda galvánica conectada a una celda electrolítica. Etiquete los electrodos (ánodo y cátodo) y muestre el movimiento de los electrones por los alambres y de los cationes y aniones en disolución. Para simplificar, no se muestra el puente salino para la celda galvánica.



- 18.95 El flúor (F_2) se obtiene por electrólisis de fluoruro de hidrógeno líquido (HF) que contiene fluoruro de potasio (KF). *a)* Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global del proceso. *b)* ¿Cuál es la razón de agregar KF? *c)* Calcule el volumen de F_2 (en litros) recogido a 24.0°C y 1.2 atm después de electrólizar la disolución durante 15 h con una corriente de 502 A.
- 18.96 300 mL de una disolución de NaCl se electrólizaron durante 6.00 minutos. Si el pH de la disolución final fue de 12.24, calcule la corriente promedio utilizada.
- 18.97 El cobre se purifica industrialmente por electrólisis. El cobre impuro actúa como ánodo, mientras que el cátodo es de cobre puro. Los electrodos se sumergen en una disolución de CuSO_4 . Durante la electrólisis, el cobre del ánodo entra a la disolución como Cu^{2+} , en tanto que los iones Cu^{2+} se reducen en el cátodo. *a)* Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global para este proceso electrolítico. *b)* Suponga que el ánodo estaba contaminado con Zn y Ag. Explique qué le sucede a estas impurezas durante la electrólisis. *c)* ¿Cuántas horas llevará obtener 1.00 kg de Cu con una corriente de 18.9 A?
- 18.98 Una disolución acuosa de una sal de platino se electróliza con una corriente de 2.50 A por 2.00 horas. Como resultado, se forman 9.09 g de Pt metálico en el cátodo. Calcule la carga de los iones Pt en esta disolución.
- 18.99 Considere una celda galvánica que consta de un electrodo de magnesio en contacto con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M y un electrodo de cadmio que hace contacto con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 M. Calcule el E° de la celda y dibuje un diagrama en el que se muestren el cátodo, el ánodo y la dirección del flujo de electrones.
- 18.100 Una corriente de 6.00 A pasa durante 3.40 horas a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido. Si el volumen de O_2 gaseoso generado en el ánodo es de 4.26 L (a TPE), calcule la carga (en coulombs) de un electrón.
- 18.101 El oro no se disuelve en ácido nítrico ni en ácido clorhídrico concentrados. Sin embargo, sí se disuelve en una mezcla de los dos ácidos (una parte de HNO_3 y tres partes de HCl en volumen), conocida como *agua regia*. *a)* Escriba la ecuación balanceada de esta reacción. (*Sugerencia:* Entre los productos formados figuran HAuCl_4 y NO_2 .) *b)* ¿Cuál es la función del HCl?
- 18.102 Explique por qué las celdas galvánicas que más se utilizan dan voltajes de no más de 1.5 a 2.5 V. ¿Cuáles son las perspectivas para el desarrollo experimental de celdas galvánicas que suministren voltajes de 5 V o más?
- 18.103 La tabla que sigue muestra los potenciales de varias semirreacciones:

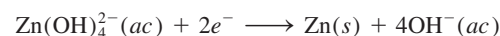
Semirreacciones	$E^\circ(\text{V})$
$\text{A}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{A}$	-1.46
$\text{B}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{B}^-$	0.33
$\text{C}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{C}$	1.13
$\text{D}^+ + e^- \longrightarrow \text{D}$	-0.87

a) ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte y cuál es el agente reductor más fuerte? *b)* ¿Cuál de las sustancias puede oxidar B_2 ? *c)* ¿Cuál de las sustancias puede reducir B^- ? *d)* Escriba la ecuación total para una celda que produzca un voltaje de 2.59 V bajo condiciones de estado estándar.

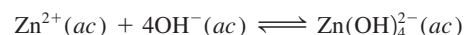
18.104 Considere una celda de concentración hecha de los siguientes dos compartimientos: $\text{Cl}_2(0.20\text{ atm})|\text{Cl}^- (1.0\text{ M})$ y $\text{Cl}_2(2.0\text{ atm})|\text{Cl}^- (1.0\text{ M})$. Los electrodos inertes son de platino. Trace un diagrama de celda para la celda y calcule la fem de la celda a 25°C .

18.105 Una varilla de plata y un EEH se sumergen en una disolución acuosa saturada de oxalato de plata, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25°C . La diferencia de potencial medido entre la varilla y el EEH es de 0.589 V, con la varilla positiva. Calcule la constante del producto de solubilidad del oxalato de plata.

18.106 El zinc es un metal anfótero; es decir, reacciona con ácidos y con bases. El potencial estándar de reducción es de -1.36 V para la reacción

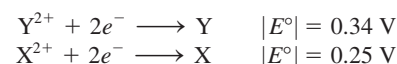


Calcule la constante de formación (K_f) para la reacción:



18.107 Utilice los datos de la tabla 18.1 para determinar si el peróxido de hidrógeno puede experimentar una reacción de dismutación en un medio ácido: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

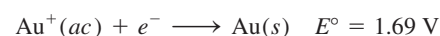
18.108 Las magnitudes (pero *no* los signos) de los potenciales estándar de reducción de dos metales X y Y son:



donde la notación || significa que sólo se muestra la magnitud (pero no el signo) del valor de E° . Cuando se conectan las semiceldas de X y Y los electrones fluyen desde X hacia Y. Cuando X se conecta a un EEH, los electrones fluyen desde X hacia el EEH. *a)* ¿Los valores de E° de las reacciones de semicelda son positivos o negativos? *b)* ¿Cuál es la fem estándar de una celda formada por X y Y?

18.109 Una celda galvánica se construye de la siguiente manera: una semicelda consta de un alambre de platino sumergido en una disolución que contiene Sn^{2+} 1.0 M y Sn^{4+} 1.0 M; la otra semicelda tiene una varilla de talio sumergida en una disolución de Tl^+ 1.0 M. *a)* Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global. *b)* ¿Cuál es la constante de equilibrio a 25°C ? *c)* ¿Cuál será el voltaje de la celda si la concentración de Tl^+ se incrementa diez veces? ($E^\circ_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0.34\text{ V}$).

18.110 Dado el potencial estándar de reducción del Au^{3+} en la tabla 18.1 y



conteste lo siguiente: *a)* ¿Por qué el oro no se opaca con el aire? *b)* ¿La siguiente reacción de dismutación podrá llevarse a cabo espontáneamente?



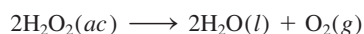
c) Prediga la reacción entre el oro y el flúor gaseoso.

18.111 La ingestión de una cantidad muy pequeña de mercurio no se considera peligrosa. ¿Esta aseveración seguiría siendo válida si en el jugo gástrico del estómago hubiera ácido nítrico en lugar de ácido clorhídrico?

18.112 Cuando se valoran 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} con 23.0 mL de KMnO_4 0.0200 M (en ácido sulfúrico diluido), todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+} . La disolución se trata después con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+} . Por último, a la disolución se le agregan 40.0 mL de la misma disolución de KMnO_4 para oxidar los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} . Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original.

18.113 Considere la celda de Daniell que se muestra en la figura 18.1. Cuando se observa externamente, el ánodo parece ser negativo y el cátodo positivo (los electrones fluyen del ánodo al cátodo). Sin embargo, en una disolución los aniones se mueven hacia el ánodo, lo cual significa que debe ser positivo para los aniones. Como el ánodo no puede ser al mismo tiempo positivo y negativo, dé una explicación para esta situación aparentemente contradictoria.

18.114 Utilice los datos de la tabla 18.1 para mostrar que la descomposición del H_2O_2 (una reacción de dismutación) es espontánea a 25°C.



18.115 Considere dos celdas electrolíticas A y B. La celda A contiene una disolución CoSO_4 0.20 M y electrodos de platino. La celda B difiere de la celda A sólo en que se usa cobalto para los electrodos. En ambos casos se pasa una corriente de 0.20 A a través de la celda durante 1.0 h. *a)* Escriba las ecuaciones para las reacciones de semicelda y celda completa para estas celdas. *b)* Calcule (en gramos) los productos que se forman en el ánodo y el cátodo en cada caso.

18.116 Una celda galvánica consiste en un electrodo de Mg en una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1 M y otro electrodo de un metal X en una disolución de $\text{X}(\text{NO}_3)_2$ 1 M. A continuación se dan los valores de E°_{celda} para cuatro celdas galvánicas como ésta. En cada caso, identifique cada X a partir de la tabla 18.1. *a)* $E^\circ_{\text{celda}} = 2.12$ V, *b)* $E^\circ_{\text{celda}} = 2.24$ V, *c)* $E^\circ_{\text{celda}} = 1.61$ V, *d)* $E^\circ_{\text{celda}} = 1.93$ V.

18.117 La concentración de ácido sulfúrico en un acumulador de plomo que ha dado servicio en un automóvil durante cierto tiempo se ha reducido de 38.0% en masa (densidad = 1.29 g/mL) a 26.0% en masa (1.19 g/mL). Suponga que el volumen del ácido permanece constante en 724 mL. *a)* Calcule la carga total en coulombs suministrada por el acumulador. *b)* ¿Cuánto tiempo (en horas) tomará recargar la batería para tener la concen-

tración original de ácido sulfúrico utilizando una corriente de 22.4 amperes?

18.118 Considere una celda de Daniell que opera en condiciones de estado no estándar. Suponga que la reacción de la celda está multiplicada por 2. ¿Qué efecto tendrá esto en cada una de las siguientes cantidades en la ecuación de Nernst? *a)* E , *b)* E° , *c)* Q , *d)* $\ln Q$ y *e)* n ?

18.119 Se construyó una celda de electrólisis similar a la que se muestra en la figura 18.18, excepto que $\text{MgCl}_2(ac)$ 0.1 M se usó como disolución de electrolito. Con base en estas condiciones, se formó un gas claro en un electrodo y un gas verde muy pálido en el otro electrodo en volúmenes aproximadamente iguales. *a)* ¿Qué gases se forman en estos electrodos? *b)* Escriba las semirreacciones balanceadas para cada electrodo. Informe acerca de cualquier desviación de los resultados esperados normalmente.

18.120 ¿El F_2 se podrá convertir en un agente oxidante más fuerte si se incrementa la concentración de H^+ ? Explique su respuesta.

18.121 El interés por los autos eléctricos ha aumentado notablemente. Enumere algunas ventajas y desventajas de los autos eléctricos en comparación con los automóviles de motor de combustión interna.

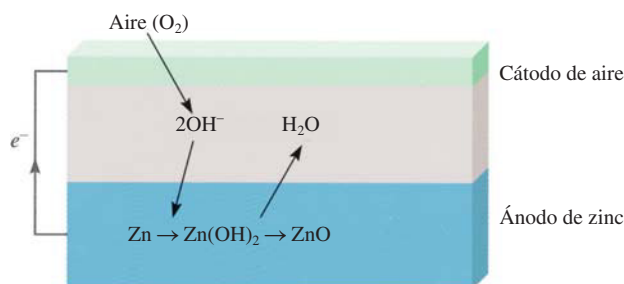
18.122 Calcule la presión de H_2 (en atm) necesaria para mantener el equilibrio en la siguiente reacción a 25°C:



dado que $[\text{Pb}^{2+}] = 0.035$ M y la disolución se mantiene a un pH de 1.60.

18.123 Un trozo de una cinta de magnesio y un alambre de cobre se sumergen parcialmente en una disolución de HCl 0.1 M contenida en un vaso. Los metales se conectan externamente con otra pieza de alambre metálico. En las superficies de Cu y Mg se aprecian las burbujas que se desprenden. *a)* Escriba las ecuaciones que representan las reacciones que se llevan a cabo en los metales. *b)* ¿Qué evidencia visual buscaría para demostrar que el Cu no se oxida a Cu^{2+} ? *c)* En alguna etapa se le añade una disolución de NaOH al vaso para neutralizar el HCl. Si se añade más NaOH, se forma un precipitado blanco. ¿De qué es el precipitado?

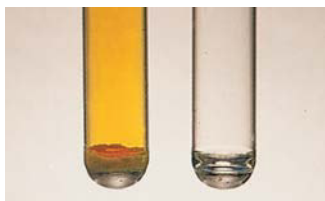
18.124 La batería de zinc y aire promete mucho para los automóviles eléctricos debido a que es ligera y recargable:



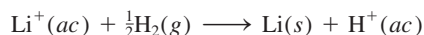
La transformación neta es $\text{Zn}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{ZnO}(s)$. *a)* Escriba las semirreacciones en los electrodos de zinc y

aire y calcule la fem estándar de la batería a 25°C. *b)* Calcule la fem en condiciones reales de operación, cuando la presión parcial de oxígeno es de 0.21 atm. *c)* ¿Cuál es la densidad de energía (medida como la energía en kilojoules que puede obtenerse a partir de un kilogramo de metal) del electrodo de zinc? *d)* Si se debe extraer una corriente de 2.1×10^5 A de la batería de zinc y aire, ¿qué volumen de aire (en litros) habría que suministrar a la batería por segundo? Suponga que la temperatura es de 25°C y que la presión parcial de oxígeno es de 0.21 atm.

- 18.125 Calcule el E° de las reacciones de mercurio con: *a)* HCl 1 M y *b)* HNO₃ 1 M. ¿Qué ácido oxidará el Hg a Hg₂²⁺ en condiciones de estado estándar? ¿Puede identificar cuál de los tubos de ensayo que se muestran enseguida contiene HNO₃ y Hg, y cuál contiene HCl y Hg?



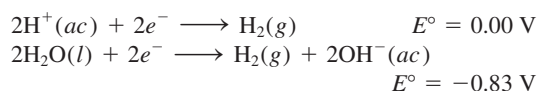
- 18.126 Dado que todos los metales alcalinos reaccionan con agua, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de estos metales como en el caso, por ejemplo, del zinc. Un método indirecto es considerar la siguiente reacción hipotética



Empleando la ecuación adecuada presentada en este capítulo y los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule el E° de la reacción $\text{Li}^+(ac) + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$ a 298 K. Compare su resultado con el de la tabla 18.1. (Busque la constante de Faraday al final de este libro.)

- 18.127 Una celda galvánica que utiliza semiceldas de Mg/Mg²⁺ y Cu/Cu²⁺ opera en condiciones de estado estándar a 25°C, y cada compartimiento tiene un volumen de 218 mL. La celda produce 0.22 A por 31.6 h. *a)* ¿Cuántos gramos de Cu se depositan? *b)* ¿Cuál es la [Cu²⁺] remanente?

- 18.128 Dados los siguientes potenciales estándar de reducción, calcule el producto iónico K_w para el agua a 25°C:



- 18.129 Compare las ventajas y desventajas de una celda de combustible, como la celda de combustible de oxígeno e hidrógeno y una estación alimentada por carbón para generar electricidad.

- 18.130 Las baterías de plomo se clasifican según el parámetro amperios-hora, esto es, el número de amperios que pueden suministrar en una hora. *a)* Demuestre que 1 A · h

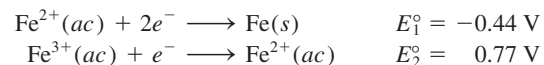
= 3 600 C. *b)* Los ánodos de plomo de cierto acumulador de plomo tienen una masa total de 406 g. Calcule la capacidad teórica máxima del acumulador en amperios-hora. Explique por qué en la práctica no se obtiene tanta energía del acumulador. (*Sugerencia:* Suponga que todo el plomo se utilizará en la reacción electroquímica y consulte las reacciones de electrodo en la página 835.) *c)* Calcule el E°_{celda} y el ΔG° del acumulador.

- 18.131 Utilice las ecuaciones (17.10) y (18.3) para calcular los valores de la fem de la celda de Daniell a 25 y 80°C. Comente sus resultados. ¿Qué suposiciones se utilizan en la derivación? (*Sugerencia:* Necesitará los datos termodinámicos del apéndice 3.)

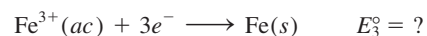
- 18.132 Una compañía constructora está instalando una alcantarilla de hierro (un tubo cilíndrico grande) con una longitud de 40.0 m y un radio de 0.900 m. Para evitar la corrosión, la alcantarilla debe galvanizarse. Este proceso se lleva a cabo pasando una hoja de hierro de las dimensiones adecuadas a través de una celda electrolítica con iones Zn²⁺ haciendo uso de grafito como el ánodo y la hoja de hierro como el cátodo. Si el voltaje es de 3.26 V, ¿cuál es el costo de la electricidad por depositar una capa de 0.200 mm de espesor si la eficiencia del proceso es de 95%? La tarifa de electricidad es de \$0.12 por kilowatt hora (kWh), donde 1 W = 1 J/s y la densidad del Zn es de 7.14 g/cm³.

- 18.133 9.00×10^2 -mL de MgI₂ 0.200 M se electrolizó. Como resultado, se generó gas hidrógeno en el cátodo y se formó yodo en el ánodo. El volumen de hidrógeno colectado a 26°C y 779 mmHg fue de 1.22×10^3 mL. *a)* Calcule la carga en coulombs consumida en el proceso. *b)* ¿Cuánto tiempo (en minutos) duró la electrólisis si se usó una corriente de 7.55 A? *c)* En el proceso se formó un precipitado blanco, ¿qué era y cuál fue su masa en gramos? Suponga que el volumen de la disolución era constante.

- 18.134 Con base en los siguientes potenciales estándar de reducción:



calcule el potencial estándar de reducción para la semireacción



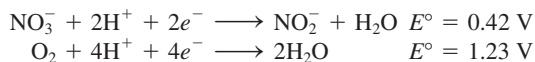
- 18.135 Se construye una celda galvánica al sumergir un trozo de alambre de cobre en 25.0 mL de una disolución de CuSO₄ 0.20 M y una tira de zinc en 25.0 mL de una disolución de ZnSO₄ 0.20 M. *a)* Calcule la fem de la celda a 25°C y prediga lo que sucedería si se agrega un poco de disolución concentrada de NH₃: *i)* la disolución de CuSO₄ y *ii)* la disolución de ZnSO₄. Suponga que el volumen en cada compartimiento se mantiene en 25.0 mL. *b)* En otro experimento se añadieron 25.0 mL de NH₃ 3.00 M a la disolución de CuSO₄. Si la fem de la celda es de 0.68 V, calcule la constante de formación (K_f) del Cu(NH₃)₄²⁺.

- 18.136** Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 298 K:



- 18.137** Para eliminar la empañadura (Ag_2S) de una cuchara de plata, un estudiante realizó lo siguiente: primero, colocó la cuchara en una cacerola grande con agua cubriéndola por completo. Luego, agregó unas cucharadas de bicarbonato de sodio (polvo para hornear), que se disolvió con facilidad. Por último, colocó un pedazo de papel de aluminio en el fondo de la cacerola en contacto con la cuchara y después calentó la disolución a aproximadamente 80°C . Después de pocos minutos, sacó la cuchara y la enjuagó con agua fría. La empañadura desapareció y la cuchara recuperó su apariencia brillante. *a)* Describa con ecuaciones la base electroquímica del procedimiento. *b)* Agregar NaCl en lugar de NaHCO_3 también hubiera funcionado, debido a que ambos compuestos son electrólitos fuertes. ¿Cuál es la ventaja adicional de haber utilizado NaHCO_3 ? (*Sugerencia:* Considere el pH de la disolución.) *c)* ¿Cuál fue el propósito de haber calentado la disolución? *d)* Algunos limpiadores comerciales contienen un líquido (o pasta) que es una disolución de HCl diluido. Al frotar la cuchara con el fluido también se elimina la empañadura. Mencione dos desventajas de utilizar este procedimiento en comparación con el que se describió anteriormente.

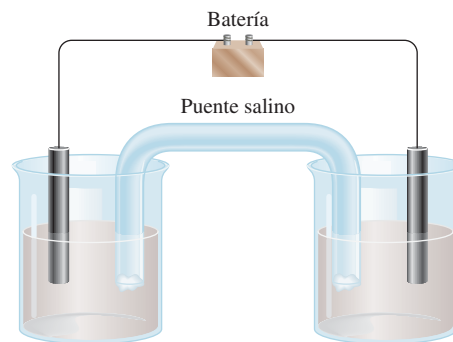
- 18.138** Gracias a la acción de la bacteria *Nitrobacter agilis*, el ion nitrito (NO_2^-) en el suelo se oxida para formar ion nitrato (NO_3^-) en presencia de oxígeno. Las semirreacciones de la reducción son:



Calcule el rendimiento de síntesis de ATP por mol de nitrito oxidado. (*Sugerencia:* Vea la sección 17.7.)

- 18.139** El diagrama muestra una celda electrolítica que consiste en un electrodo de Co en una disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

2.0 M y un electrodo de Mg en una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 2.0 M . *a)* Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo y muestre las reacciones de semicelda. También marque los signos (+ o -) en las terminales de la batería. *b)* ¿Cuál es el voltaje mínimo para activar la reacción? *c)* Después de pasar 10.0 A durante 2.00 h , la batería se reemplaza por un voltímetro y la celda electrolítica se convierte en una celda galvánica. Calcule E_{celda} . Suponga que los volúmenes permanecen constantes en 1.00 L para cada compartimiento.

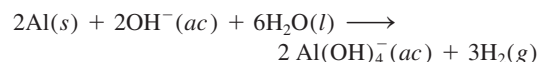


- 18.140** El flúor es un gas altamente reactivo que ataca al agua para formar HF y otros productos. Siga el procedimiento del problema 18.126 para mostrar cómo puede determinar indirectamente el potencial de reducción estándar para el flúor como se muestra en la tabla 18.1.
- 18.141** Muestre un esquema de una celda galvánica de concentración. Cada compartimiento consiste en un electrodo de Co en una disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Las concentraciones en los compartimientos son 2.0 M y 0.10 M , respectivamente. Determine cuál compartimiento es el cátodo y cuál el ánodo. Muestre la dirección del flujo de electrones. *a)* Calcule la E_{celda} a 25°C . *b)* ¿Cuáles son las concentraciones en los compartimientos cuando la E_{celda} cae a 0.020 V ? Suponga que los volúmenes permanecen constantes en 1.00 L para cada compartimiento.

Interpretación, modelación y estimación

- 18.142** La fem de las celdas galvánicas varía con la temperatura (aumenta o disminuye). Comenzando con la ecuación (18.3), deduzca una ecuación que exprese E_{celda}° en términos de ΔH° y ΔS° . Prediga si E_{celda}° aumentará o disminuirá si aumenta la temperatura de una celda Daniell. Suponga que tanto ΔH° como ΔS° son independientes de la temperatura.
- 18.143** Una celda de concentración deja de operar cuando las concentraciones de los dos compartimientos de la celda son iguales. En esta etapa, ¿es posible generar una fem de la celda ajustando otro parámetro sin cambiar la concentración? Explique.

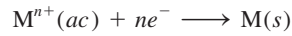
- 18.144** Se ha sugerido que un automóvil se puede hacer funcionar mediante hidrógeno generado al hacer reaccionar latas de refresco de aluminio con una disolución de lejía (hidróxido de sodio), de acuerdo con la siguiente reacción:



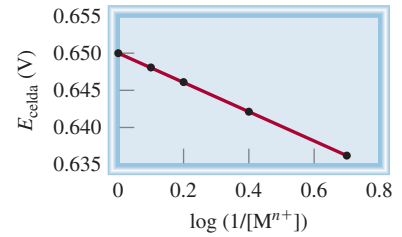
¿Cuántas latas de aluminio se necesitarían para generar la misma cantidad de energía química que la contenida en un tanque de gasolina? Lea “Química en acción” sobre reciclaje de aluminio en el capítulo 21 (p. 952), y

comente sobre el costo y el impacto ambiental de dar energía a un automóvil con latas de aluminio.

- 18.145 Estime cuánto tardaría platear una cuchara cafetera a partir de una disolución de AgNO_3 , suponiendo una corriente constante de 2 A.
 18.146 Se midió el potencial de una celda basada en el electrodo estándar de hidrógeno y la semirreacción



a varias concentraciones de $\text{M}^{n+}(\text{ac})$, y se obtuvo la siguiente tabla. ¿Cuál es el valor de n en la semirreacción?



Respuestas a los ejercicios de práctica

- 18.1 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
 18.2 No. 18.3 0.34 V. 18.4 1×10^{-42} .
 18.5 $\Delta G^\circ = -4.1 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$. 18.6 Sí, $E = +0.01 \text{ V}$.
 18.7 0.38 V. 18.8 Ánodo, O_2 ; cátodo, H_2 .
 18.9 $2.0 \times 10^4 \text{ A}$.



Agua sucia*

El vendedor fue elocuente y firme.

—¿Se ha dado cuenta de lo que hay en el agua que está bebiendo? —le preguntó a Tom.

Antes de que Tom respondiera, continuó: —Déjeme mostrarle—. Primero llenó un vaso con agua del grifo de la cocina, luego armó un artefacto eléctrico que tenía un par de puntas de prueba y una bombilla, parecido a un aparato para medir conductividad. Sumergió las puntas de prueba en el agua y de inmediato se encendió la bombilla. Enseguida, el vendedor tomó otro vaso y vertió un poco de agua de un frasco en el que se leía “agua destilada”. Esta vez la bombilla no se encendió al sumergir las puntas de prueba.

—Muy bien, ¿podría explicar la diferencia? —preguntó el vendedor con una sonrisa de triunfo.

—Por supuesto —dijo Tom, recordando un experimento que había realizado en la escuela hacía mucho tiempo, y contestó—: los minerales que hay en el agua del grifo provocaron . . .

* Adaptado con autorización del ensayo “Tainted Water”, por Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, febrero de 1988, p. 13. Derechos reservados 1988. American Chemical Society.

Precipitador con sus electrodos inmersos en agua del grifo. (Izquierda) antes de haber comenzado la electrólisis. (Derecha) 15 minutos después de haber comenzado la electrólisis.



—¡Correcto! —lo interrumpió el vendedor—, pero no estoy seguro de que haya notado lo dañina que se ha vuelto el agua que toma la gente en este país; y enseguida le entregó a Tom un folleto titulado *El milagro del agua destilada* y le dijo: —lea la sección que dice “Los depósitos minerales pueden causar problemas cardíacos”.

—El agua del grifo puede verse limpia, aunque sabemos que contiene minerales disueltos. Lo que mucha gente no sabe es que también contiene otras sustancias invisibles nocivas para la salud. Déjeme mostrarle—. El vendedor procedió a hacer otra demostración. Esta vez, fabricó un artefacto al que llamó “precipitador” y que tenía dos grandes electrodos adheridos a una caja negra. —Vea lo que hay en nuestra agua potable—, dijo mientras llenaba otro vaso grande con agua del grifo. El agua parecía limpia y pura. El vendedor conectó el precipitador a la toma de ac (corriente alterna). En pocos segundos comenzaron a formarse burbujas en los dos electrodos y el agua tomó un color amarillento. En unos minutos, la superficie se cubrió con una nata café y, a los 15 minutos, el vaso de agua se había llenado con un precipitado café negruzco. Cuando repitió el experimento con agua destilada no pasó nada.

Tom estaba perplejo. —¿Quiere decir que todo este lodo viene del agua que bebo? —¿De dónde más?, —contestó radiante el vendedor—. Lo que el precipitador hizo fue sacar a relucir los metales pesados y otras sustancias indeseables. Pero no se preocupe, este problema tiene remedio; mi compañía fabrica un destilador que convierte el agua del grifo en agua destilada, que es la única agua segura que se puede tomar. Por un costo de \$600, con este destilador usted va a producir agua destilada por unos cuantos centavos, en vez de pagar 80 centavos por un galón de agua del supermercado.

Tom estaba tentado, pero decidió esperar. Después de todo, \$600 era pagar mucho por un aparato que sólo vio funcionar una vez. Antes de hacer la inversión, decidió preguntarle a su amiga Sara, la maestra de química de la escuela secundaria del vecindario. El vendedor dejó el precipitador para que Tom hiciera más pruebas y prometió regresar a los pocos días.

Indicios químicos

1. Cuando Sara examinó el precipitador, concluyó que se trataba de un dispositivo electrolítico con algo parecido a un electrodo de aluminio y un electrodo de hierro. Como la electrólisis no puede llevarse a cabo con ac (¿por qué no?), el precipitador debería tener un rectificador, un dispositivo que transforma la ac en dc (corriente directa). ¿Por qué el agua se calienta tan rápido durante la electrólisis?
2. A partir de la aparición del color café de los productos de la electrólisis, deduzca qué metal estaría actuando como cátodo y cuál como ánodo.
3. Escriba todas las posibles reacciones que suceden en el ánodo y en el cátodo. Explique por qué podría llevarse a cabo más de un tipo de reacción en un electrodo.
4. Al analizar la disolución, Sara detectó aluminio. Sugiera una posible estructura para el ion que contiene a este metal. ¿Qué propiedad del aluminio hace que se disuelva en la disolución?
5. Sugiera dos pruebas que confirmen la conclusión de Sara, esto es, que el precipitado se formó a partir de los electrodos y no del agua del grifo.