



GUIA DE EJERCICIOS ELECTROQUÍMICA

Ecuación de Nernst y Leyes de Faraday

Resultados de aprendizaje

Identifica, conecta y analiza conceptos básicos de electroquímica para la resolución de ejercicios, desarrollando pensamiento lógico y sistemático.

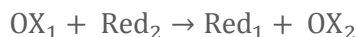
Contenidos

1. Reacción redox
 - 1.1 Proceso de reducción.
 - 1.2 Proceso de oxidación.
2. Celdas electroquímicas.
 - 2.1 Celda galvánica.
 - 3.2 Celda electrolítica.
3. Energía libre de Gibbs: ΔG
4. Ecuación de Nernst

Debo saber

Antes de empezar a realizar estos ejercicios es importante que recordemos algunos conceptos:

Reacción redox: También conocida como de oxidación/reducción. Son reacciones químicas que llevan a la transferencia de electrones entre un reactante hacia otro. El reactivo que aporta los electrones es la especie que se oxida y se denomina agente reductor y el reactivo que acepta los electrones se reduce y se denomina agente oxidante.



OX_1 se reduce a Red_1 , y Red_2 se oxida a OX_2 . OX_1 es el agente oxidante y Red_2 es el agente reductor.

Proceso de reducción: La reducción implica captar electrones y reducir el estado de oxidación.

Proceso de oxidación: En la oxidación el elemento entrega electrones e incrementa su estado de oxidación.

Celdas electroquímicas: Hay dos clases de celdas electroquímicas, la galvánica (voltaica) y la electrolítica.

Celdas galvánicas: Son dispositivos que permiten generar corriente eléctrica por medio de una reacción redox que ocurre en forma espontánea.



Celdas electrolíticas: Se usa energía eléctrica para forzar a que ocurra una reacción química no espontánea.

Diagrama de celdas: Con el objeto de no tener que dibujar una celda cada vez que se refiere a una de ellas se utiliza el diagrama de celda que se escribe de la siguiente manera:

ÁNODO

CÁTODO

Electrodo negativo(s)/especie oxidada (ac) // especie oxidada (ac)/electrodo positivo (s)

La barra / indica separación de fase y la doble barra, // corresponde al puente salino, en los extremos siempre debe ir un electrodo sólido que sirve para captar o ceder electrones, los que son transportados, desde un electrodo al otro, por un cable eléctrico.

Energía libre de Gibbs: El criterio de espontaneidad en termodinámica es energía libre de Gibbs (ΔG) que está relacionado con la diferencia de potencial de la pila (ΔE), mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -n * F * \Delta E$$

En donde ΔG se expresa en J, n corresponde a los moles de electrones transferidos, F a la constante de Faraday que corresponde a la carga contenida en un mol de electrones y ΔE , a la diferencia de potencial o voltaje de la pila en Volts. Para que las unidades correspondan hay que considerar que:

$$F = \frac{96500C}{\text{mol de e}}$$

$$1\text{Joule} = 1\text{Coulomb} * 1\text{Volt}$$

Si hacemos el análisis dimensional y utilizamos factores de conversión

$$J = \cancel{\text{moles de e}} \cdot \frac{e}{\cancel{\text{mol de e}}} \cdot \cancel{V} \cdot \frac{1J}{1e \cdot 1V}$$

Para que un proceso sea espontáneo ΔG debe ser negativo y para un proceso no espontáneo ΔG debe ser positivo en la reacción.

Potencial de la celda en condición estándar: El potencial de una celda electroquímica en condiciones estándar, es decir, presión 1 atm, temperatura 298K y actividad de 1 M. Se expresa mediante la diferencia del potencial estándar del cátodo menos el ánodo.

$$\Delta E^0 \text{ celda} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}}$$

Potencial de la celda en condiciones no estándar: Se calcula mediante la ecuación de Nernst



Ecuación de Nernst: Cuando las especies no están en condiciones estándar se utiliza la ecuación de Nernst para determinar el potencial de la celda:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R * T}{n * F} \ln Q$$

Donde:

R= 8,314 J/(K x mol)

T= Temperatura en Kelvin (°C + 273)

n= Cantidad de electrones transferidos

F= 96500 J/(V x mol)

Q= Cociente de concentraciones elevada a sus correspondientes coeficientes estequiométricos (productos/reactantes).

Transformando ln en log en base 10 queda:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,303 * R * T}{n * F} \log Q$$

En el equilibrio ΔE vale cero y Q es igual a la constante de equilibrio de la reacción, por lo tanto queda:

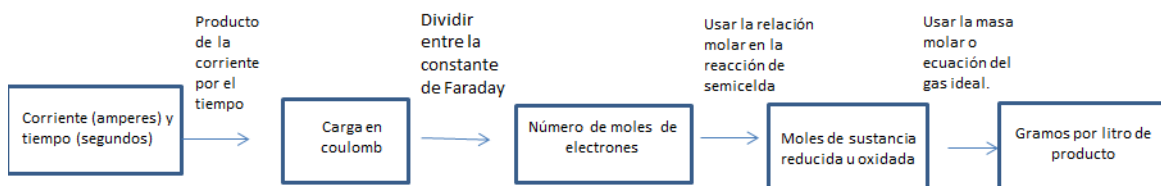
$$0 = \Delta E^0 - \frac{0,0591}{n} \log K_c$$

Despejando queda:

$$\log K_c = \frac{\Delta E^0 * n}{0,0591}$$

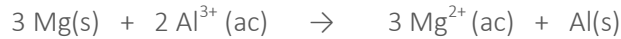
Aspectos cuantitativos de la electrolisis: aspectos desarrollado por Faraday. Observó que la masa del producto formado (o de reactivo consumido) en un electrodo era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión.

Los pasos involucrados en los cálculos de las sustancias reducidas u oxidadas, se resumen como:





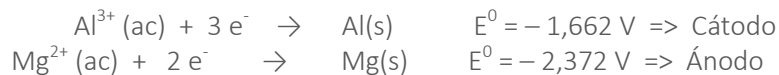
Ejercicio 1: Para la siguiente reacción, condiciones estándar de presión, temperatura y concentración, calcular, el ΔE° .



En primera instancia, es importante enfatizar que la reacción transcurre en condiciones estándar. Por lo tanto, para calcular el potencial de la celda no se debe emplear la ecuación de Nerts. En este tipo de sistema ΔE° se calcula mediante:

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

Ahora bien, para saber cuál especie corresponde al cátodo y ánodo, de la tabla de potenciales estándar, escribimos las semiecuaciones para cada especie y sus correspondientes potenciales estándar.



Para determinar que especie actúa como cátodo y ánodo, debes tener presente lo siguiente: Mientras más negativo sea el valor de E° , mayor será el poder reductor (mayor tendencia a ser oxidado, por lo tanto actuará como ánodo). Mientras más positivo sea el valor de E° , mayor será el poder oxidante (mayor tendencia a ser reducido, actuará como cátodo).

En base a lo anterior, sabemos que el aluminio (Al), sufre un proceso de reducción (gana 3 electrones) por lo tanto es el cátodo y el magnesio (Mg) sufre un proceso de oxidación (pierde 2 electrones), es decir, es el ánodo.

En este sentido el potencial estándar de la celada queda:

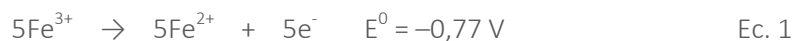
$$\Delta E^{\circ} \text{celda} = -1,662 \text{ V} - (-2,372 \text{ V})$$

$$\Delta E^{\circ} \text{celda} = 0,710 \text{ V}$$

La diferencia de potencial positiva, indica que la reacción global, tal cual como está escrita, ocurre de forma espontánea.

Ejercicio 2: Calcular el potencial de una pila, que está formada por $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en la que $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$, $E^{\circ} = -0,77 \text{ V}$ y otra semipila $\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$ en solución ácida con $[\text{MnO}_4^{-}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$ y $[\text{H}^{+}] = 10^{-2} \text{ M}$, $E^{\circ} = 1,51 \text{ V}$.

Cabe recordar, que para calcular el potencial de la pila en condiciones no estándar, se debe emplear la ecuación de Nernst. Por lo tanto, lo primero que debemos hacer es escribir las semireacciones balanceadas, basándose en los potenciales de óxido-reducción.





En la anterior semirreacción tenemos: => Proceso de oxidación=> Fe^{2+} actúa como ánodo



En la anterior semirreacción tenemos: => Proceso de reducción=> MnO_4^- actúa como cátodo

Para obtener la ecuación global de la reacción sumamos, las semirreacciones (oxidación + reducción)



Como el número de electrones es igual a 5e^- , tanto en reactivos, como productos, lo podemos despejar de la ecuación. Por ende la ecuación global queda de la siguiente manera:

Ecuación global:



Como sabemos el potencial estándar de la celda es:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{ catodo} - E^{\circ} \text{ anodo}$$

Reemplazando los valores:

$$\Delta E^{\circ} \text{ celda} = 1,51 \text{ V} - 0,770 \text{ V} = 0,740 \text{ V}$$

Antes de reemplazar en la ecuación de Nernst es importante que recordemos que n, que corresponde al número de electrones transferidos, este valor se puede determinar de la Ec. 3, por lo tanto n=5.

$$\Delta E = 0,74 - \frac{0,0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5 \times [\text{Mn}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]^5 \times [\text{MnO}_4^-]}$$

$$\Delta E = 0,74 - \frac{0,0591}{5} \log \frac{1 \cdot 10^{-2}}{(0,01)^5 \times 1 \cdot 10^{-4}}$$

$$\Delta E = 0,598 \text{ V}$$

Ejercicio 3: Dados las siguientes semirreacciones

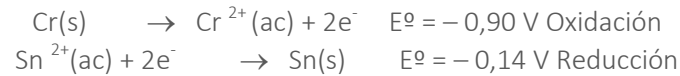


Indique:

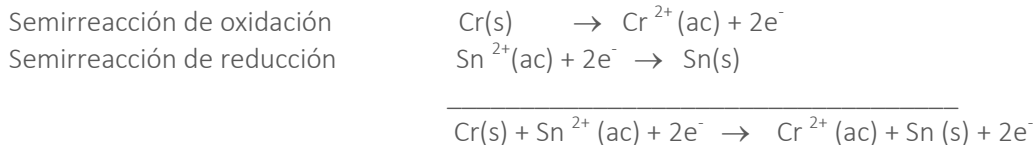
- ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?
- Escriba la ecuación global.
- Determine la constante de equilibrio de la reacción



a) De acuerdo a las semireacciones presentadas en el ejercicio (ec. 1 y ec. 2), podemos inferir que el cromo (Cr), sufre un proceso de oxidación, la especie pierde 2 electrones (ánodo) y el estaño (Sn) sufre un proceso de reducción, la especie gana 2 electrones (cátodo).



b) Para obtener la ecuación global de la reacción sumamos, las semirreacciones (oxidación + reducción).



Como el número de electrones es igual a 2e^- , tanto en reactivos, como productos, los podemos despejar de la ecuación. Por ende la ecuación global queda de la siguiente manera:

Ecuación global:



c) Para determinar la constante de equilibrio utilizamos la ecuación de Nernst, debemos recordar que en el equilibrio $\Delta E = 0$ y $Q = K_c$ por lo tanto queda:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q$$

$$0 = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_c$$

$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_c$$

El potencial estandar de la celda, lo calculamos de la siguiente manera.

$$\Delta E^0 = E^\circ \text{ Cátodo} - E^\circ \text{ Ánodo} = -0,14 - (-0,90) = 0,76 \text{ V}$$

Ahora, antes de reemplazar en la ecuación de Nernst es importante recordar que n, corresponde al número de electrones transferidos, por lo tanto, en esta reacción $n = 2$.

Reemplazando

$$0,76 \text{ V} = \frac{8,314}{2} \left(\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \frac{298 \text{ K}}{96500 \text{ J}/(\text{V} \cdot \text{mol})} \ln K_c$$



$$\ln Kc = 58,46$$

$$Kc = 2,45 \cdot 10^{25}$$

Ejercicio 4: Para la siguiente semirreacción de oxidación:



Si la concentración $[UO_2^{+2}] = 0,0150M$, $[U^{4+}] = 0,02M$ y $[H^+] = 0,030 M$. Determinar el potencial de la reacción.

Para determinar el potencial de la semirreacción en condiciones no estándar, se debe emplear la ecuación de de Nernst.

$$E_{[UO_2^{+2}]/[U^{4+}]} = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{+2}][H^+]^4}$$

$$E_{[UO_2^{+2}]/[U^{4+}]} = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{+2}][H^+]^4} \quad E. c 1$$

Para la anterior semirreacción de oxidación, se puede establecer que el número de electrones transferidos es igual a 2, $n=2$.

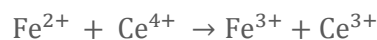
De esta manera, podemos reemplazar los datos en la anterior ecuación (ec.1).

$$E_{[UO_2^{+2}]/[U^{4+}]} = 0,334 V - \frac{0,059}{2} \log \frac{[0,02]}{[0,0150][0,030]^4} \quad E. c 1$$

$$E_{[UO_2^{+2}]/[U^{4+}]} = 0,334 V - 0,1834$$

$$E_{[UO_2^{+2}]/[U^{4+}]} = 0,1506 V$$

Ejercicio 5: De acuerdo a la siguiente reacción:



Calcular el potencial de la celda si la:

$$[Fe]^{2+} = 0,05 M, [Fe]^{3+} = 0,025 M, [Ce]^{4+} = 0,1 M [Ce]^{3+} = 0,03 M.$$

$$\text{Datos: } E^\circ Fe^{+2}/Fe^{+3} = 0,68 V$$

$$E^\circ Ce^{+4}/Ce^{+3} = 1,44 V$$



Cabe recordar, que para calcular el potencial de la pila en condiciones no estándar, se debe emplear la ecuación de de Nernst. Así que, de la ecuación global de la reacción tenemos:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R * T}{n * F} \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} \quad *$$

Antes de reemplazar en la ecuación de Nernst es importante establecer que n (número de electrones transferidos) para esta reacción es igual a 1 (n=1).

Ahora, el potencial estandar de la celda, lo calculamos de la siguiente manera.

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{ Cátodo} - E^{\circ} \text{ Ánodo}$$

Sabemos que el hierro (Fe), sufre el proceso de oxidación y la especie pierde 1 electrón (ánodo) y el cesio (Ce) sufre el proceso de reducción, la especie gana 1 electrón (cátodo).

$$\Delta E^{\circ} = 1,44V - 0,68 V$$

$$\Delta E^{\circ} = 0,76 V$$

Reemplando lo anterior en la ecuación *

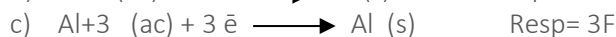
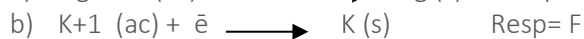
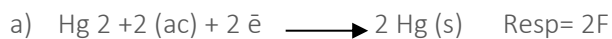
$$\Delta E = 0,76 V - \frac{0,059}{1} \log \frac{[0,025][0,033]}{[0,05][0,1]}$$

$$\Delta E = 0,76 V - \frac{0,059}{1} \log \frac{[0,025][0,03]}{[0,05][0,1]}$$

$$\Delta E = 0,76 V - (-0,049V)$$

$$\Delta E = 0,809 V$$

Ejercicio 6: ¿Cuántos Faraday se necesitan para producir 1 mol de metal libre a partir de los siguientes cationes: a) Hg²⁺, b) K⁺, c) Al³⁺ ?





Ejercicio 7: Determine La cantidad de carga necesaria para depositar 8,43 g de un metal a partir de una disolución que contiene iones $2+$ es 14.475 C. ¿De qué metal se trata?.

Según Leyes de Faraday:

$$C = I \times t$$

$$m = \frac{I \times t \times EqE}{96500}$$

Dónde:

I= Intensidad de la corriente eléctrica (A).

t= tiempo (s)

EqE= Equivalente electroquímico, que corresponde a la masa molar del elemento que se oxida o reduce, dividida por el número de electrones intercambiados (g/Eq-g).

$$8,43 \text{ g} = \frac{14475 \text{ C} \times \frac{MM}{2}}{96500 \text{ C}}$$

$$8,43 \text{ g} = \frac{7237,5 \text{ C} \times MM}{96500 \text{ C}}$$

$$8,43 \text{ g} = 0,075 \times MM$$

$$MM = 112,4 \text{ g/mol}$$

El metal es el Cd.

Ejercicio 8: Una disolución acuosa de una sal de paladio se electroliza durante 2horas con una corriente de 1,5 A. Calcular la carga del ión paladio en la disolución, sabiendo que en el cátodo se han depositado 2,977 g de paladio metálico durante la electrólisis.

$$t = 2\text{h} \times \frac{60 \text{ min}}{1\text{h}} \times \frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} = 7200 \text{ seg.}$$

$$C = 1,5 \text{ A} \times 7200 \text{ seg} = 10800 \text{ C}$$

Reemplazando:

$$2,977 \text{ g} = \frac{10800 \text{ C} \times \frac{106,42 \text{ g/mol}}{n}}{96500 \text{ C}}$$

$$2,977 \text{ g} = 0,112 \times \frac{106,42 \text{ g/mol}}{n}$$

$$2,977 \times n = 11,91$$

$$n = 4$$



Ejercicio 9: Se hace pasar una corriente de 4 A durante 30 min, a través de una solución de ácido clorhídrico. Determine el volumen de oxígeno e hidrógeno obtenido en CNPT.

$$EqEO_2 = \frac{32 \text{ g/mol}}{2} = 16 \frac{\text{g}}{Equi - g}$$

$$C = 4A \times 30 \text{ min} \times \frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} = 7200 \text{ C.}$$

$$EqEO_2 = \frac{2 \text{ g/mol}}{2} = 1 \frac{\text{g}}{Equi - g}$$

$$mO_2 = \frac{7200 \text{ C} \times 16 \text{ g/Equi-g}}{96500 \text{ C}} = 1,193 \text{ g de oxígeno}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \rightarrow 22,4 \text{ Lts} \\ 0,037 \text{ mol} \rightarrow X \end{array} \quad X = 0,84 \text{ litros de oxígeno}$$

$$n O_2 = \frac{1,193 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,037 \text{ moles de oxígeno}$$

En las condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), un mol de cualquier gas ocupa 22,4 litros.

$$mH_2 = \frac{7200 \text{ C} \times 1 \text{ g/Equi - g}}{96500 \text{ C}} = 0,075 \text{ g de hidrógeno}$$

$$n H_2 = \frac{0,075 \text{ g}}{2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,037 \text{ moles de hidrógeno}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \rightarrow 22,4 \text{ Lts} \\ 0,038 \text{ mol} \rightarrow X \end{array} \quad X = 0,84 \text{ litros de H}_2.$$

Ejercicio 10: Determine la masa de agua que debe descomponer electrolíticamente para obtener el hidrógeno que se necesita para llenar un globo de 1,20 m³ si la temperatura es de 25,0 °C y la presión es de 1,00 atm.

Usando la ecuación de los gases ideales, se puede calcular la cantidad de sustancia. Las unidades para usar esta ecuación, son las mismas de la constante de los gases (R), R = 0,082 (atm*L)/(mol *K). Entonces: P en atm; Volumen en L; Temperatura en grados K

Por lo tanto hay que realizar conversiones de unidades:

$$1,20 \text{ m}^3 \times \frac{1000L}{1\text{m}^3} = 1200 \text{ L}$$



$$273 + 25 = 298^{\circ}\text{C}$$

Usando la ecuación de los gases ideales, podemos despejar y calcular el número de moles.

$$P \times V = n \times R \times T$$

$$1\text{atm} \times 1200\text{L} = n \times 0,082 \left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \times 298 \text{ K}$$

$$n = 49,1 \text{ moles}$$

y como la cantidad de sustancia, $n = m/\text{MM}$

$$49,1 \text{ moles} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 883,8 \text{ g} \approx 884 \text{ g de agua}$$

Responsables académicos

Comité Editorial PAIEP. Si encuentra algún error favor comunicarse a ciencia.paiep@usach.cl

Referencias y fuentes utilizadas

Douglas A. Skoog (2015); Fundamentos de Química Analítica (9a. ed), México, D.F. Cengage Learning.

Gary. D, Christian (2009); Química Analítica (6ª. ed), México, D.F. McGrawHill.