

## 7. Reacciones Redox

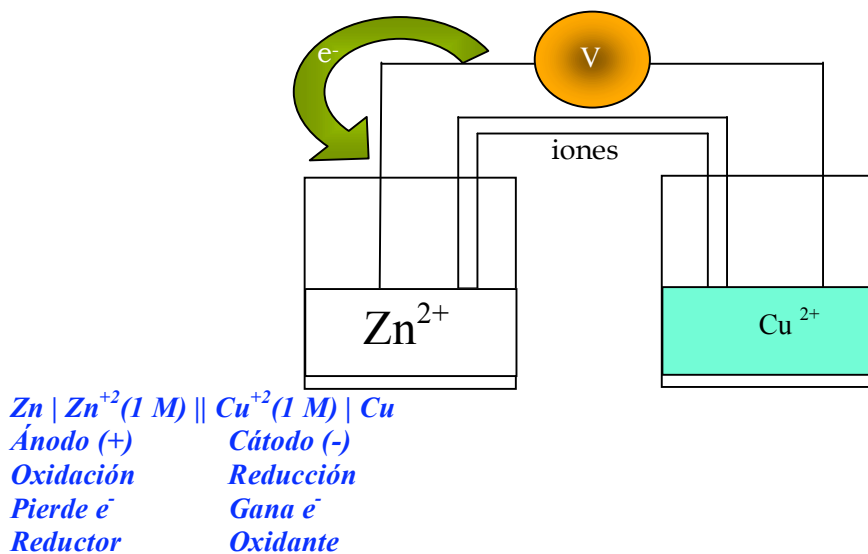
La electroquímica es la rama de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en las cuales la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea.

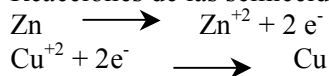
Las reacciones redox son aquellas en las que se transfieren electrones de una sustancia a otra.

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox (celda galvánica o voltáica).

En la figura se muestran los componentes de una celda galvánica que corresponde a la celda de Daniell

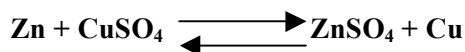


Reacciones de las semiceldas:



En una celda, el **ánodo** es por definición, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación, y el **cátodo** es el electrodo donde se lleva a cabo la reducción.

En la figura se observa que las soluciones deben estar separadas ya que, si el electrodo de Zinc se pone en contacto con la solución de  $CuSO_4$  se inicia la reacción espontánea siguiente.



Para completar el circuito eléctrico es necesario colocar entre las 2 semi-celdas un puente salino de KCl o  $NH_4 NO_3$  para que los iones se muevan de una semi-celda a otra a través de él.

La corriente eléctrica fluirá del ánodo al cátodo ya que hay una diferencia de potencial entre los 2 electrodos y se mide en forma experimental con un voltímetro.

Otros términos utilizados para el voltaje de la celda son: fuerza electromotriz o fem, y potencial de celda (E).

El potencial de la celda depende de:

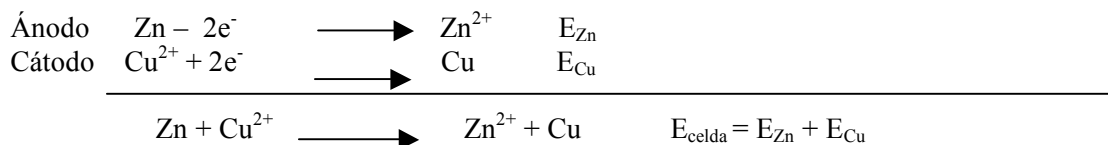
- 1) La naturaleza de los electrodos y iones
- 2) de las concentraciones de la solución
- 3) de la temperatura

### Diagrama de Celda para la celda de Daniell:



La línea vertical sencilla representa la interfase entre el electrodo y su solución y la línea vertical doble representa el puente salino. El ánodo se escribe a la izquierda y el cátodo a la derecha.

La reacción global de la celda es igual a la suma de las 2 reacciones de semi-celda y la fem de la celda es igual a la suma de los potenciales eléctricos en cada electrodo así para la celda de Daniell.



Conociendo uno de los potenciales de electrodo se puede conocer el otro por sustracción.

Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero arbitrariamente se le ha dado el valor de cero al electrodo de hidrógeno, que se toma como referencia. El hidrógeno gaseoso se burbujea en una disolución de ácido clorhídrico con un electrodo de platino que proporciona la superficie para que el hidrógeno se disocie y además sirve como conductor eléctrico.



$E^0$  se conoce como potencial estándar de reducción cuando la concentración de la solución es 1M y todos los gases están a 1 atm de presión. A este electrodo de hidrógeno se llama electrodo estándar de hidrógeno EEH.

Este electrodo se puede utilizar para medir los potenciales de otros electrodos.

Por ejemplo, para medir el potencial de electrodo del Zn se mide el potencial de la celda



Que da:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{Zn}} + E^0_{\text{H}^+}$$

$$0.76 \text{ V} = E^0_{\text{Zn}} + 0$$

por lo tanto:  $E^0_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = 0.76 \text{ V}$  y para la oxidación de Zn, el potencial de electrodo de reducción será el mismo pero con signo cambiado

$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0.76 \text{ v}$$

Para el Cu el potencial de electrodo de reducción frente al EEH sería de 0.34 V por lo que para la pila de Daniell el potencial de la celda sería

$$E^0_{\text{celda Daniell}} = E^0_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} + E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}$$

$$E^0_{\text{celda Daniell}} = 0.76 \text{ v} + 0.34 \text{ v} = 1.1 \text{ Volts}$$

Puesto que los potenciales estándar de electrodo que se dan en tablas son los de reducción es conveniente calcular el potencial de la celda como:

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

Fórmula que incluye el cambio de signo de los potenciales de oxidación (ánodo) por lo que se aplica directamente con los potenciales de las tablas.

En el ejemplo anterior la fem o potencial estándar de la celda es positivo lo que indica que la reacción redox en ese sentido es espontánea. Si la fem es negativa, la reacción es espontánea en la dirección opuesta. Un  $E^0_{\text{celda}}$  negativo no significa que la reacción no ocurra sino que cuando se alcanza el equilibrio, estará desplazado hacia la izquierda.

Existen otros electrodos de referencia como el electrodo de plata, el electrodo de vidrio y el de calomel.

## Espontaneidad de las reacciones Redox

En una celda eléctrica la energía química se transforma en energía eléctrica que esta dada por el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica.

Energía eléctrica = fem (volts) x carga (coulombs)

$$E_{\text{eléctrica}} = E^0 \times q$$

La carga está determinada por el número de moles de electrones (n) que pasan a través del circuito.

$$q = nF$$

Donde:

F = constante de Faraday (carga eléctrica contenida en un mol de electrones)

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ Coulomb} / \text{mol}$$

Entonces

$$\Delta G = E_{\text{elec.}} = W_{\text{elec.}} (\text{trabajo eléctrico}) = - E^0 nF$$

El signo es negativo cuando el trabajo lo realiza el sistema sobre los alrededores y  $\Delta G$  es la energía libre que tiene el sistema para realizar le trabajo eléctrico.

$$\Delta G^0 = -n F E^0_{\text{celda}}$$

Como  $\Delta G^0$  tiene que ser negativo para un proceso espontáneo y n y F son positivos, entonces  $E^0_{\text{celda}}$  tiene que ser positivo

$$\Delta G^0 = -R T \ln K = -n F E^0_{\text{celda}}$$

$$E^0_{\text{celda}} = \frac{-R T \ln K}{-n F}$$

$$E^0_{\text{celda}} = \frac{-(8.314 \text{ J/kmol})(298 \text{ k})(2.3)}{n (96500 \text{ J/mol})} \log K = \frac{0.06}{n} \log K$$

Por lo tanto, si se conoce cualquiera de las cantidades  $\Delta G^0$ ,  $K$ ,  $E^0_{\text{celda}}$ , las otras 2 se pueden calcular. La siguiente tabla nos da una relación entre esas cantidades

$\Delta G$	$K$	$E^0_{\text{celda}}$	Reacción
Negativa	$> 1$	+	Espontánea
0	$= 1$	0	En equilibrio
Positiva	Negativa	-	No espontánea

Para una semicelda:

$$E_{\text{semicelda}} = E^o + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{reduce}]}{[\text{oxida}]} = E_{\text{semicelda}} = E^o + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{oxidante}]}{[\text{reductor}]}$$

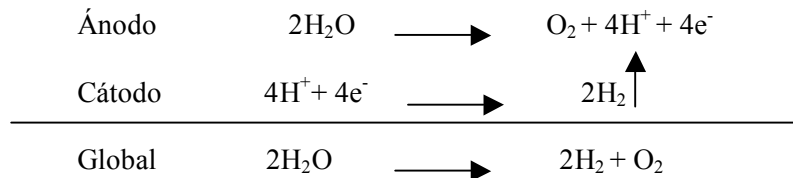
Esta ecuación es conocida como Ecuación de Nernst y permite calcular la fem de la celda condiciones no estándar.

## Baterías

Una batería es una celda o una serie de celdas combinadas que pueden utilizarse como fuente de voltaje constante.

- **Batería seca.-** no tienen fluidos. Ej. La celda de Leclanche ( Zn,  $\text{MnO}_2$  y amonio)
- **Batería de mercurio.-** usada en medicina (es muy cara) es seca y hecha de Zn, HgO y ZnO.
- **Batería de Plomo.-** usada en los automóviles (Pb,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- **Baterías de Litio.-** El litio es muy ligero y por lo tanto el reductor mas fuerte y da hasta 3 volts y puede recargarse. Son de poca duración.
- **Corrosión.-** Deterioro de los metales por un proceso electroquímico.
- **Electrólisis.-** se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química que no es espontánea y se conoce como Celda Electrolytica.

Electrólisis del agua:



## Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo mediante el cual la energía química se transforma en energía eléctrica o viceversa.

Celda electrolítica es aquella que requiere de energía eléctrica para que la reacción química se lleve a cabo.

Celda Galvánica es aquella en la que la reacción química ocurre de manera espontánea produciéndose energía eléctrica.

El potencial eléctrico generado en una celda se obtiene mediante la suma de los potenciales de electrodo o bien restando el potencial del ánodo menos el potencial del cátodo, tomando los potenciales de reducción que se encuentran en las tablas. A continuación se indican las reglas para el uso de las tablas de potencial.

### Reglas para el uso de las tablas de potencial de reducción:

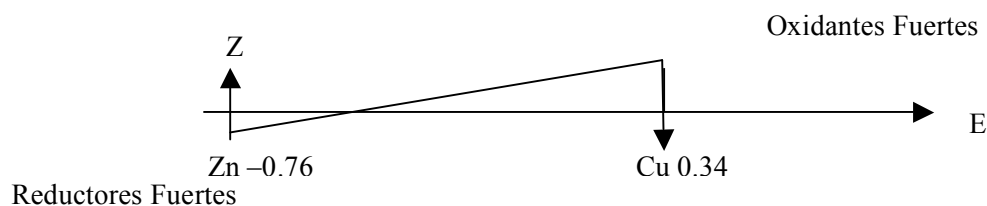
El valor del potencial se aplica a las reacciones de la semicelda que se leen de izquierda a derecha. Cuanto más positivo sea el potencial, mayor es la tendencia a reducirse. Entre menor el potencial, mayor es la tendencia a oxidarse. De tal modo que el potencial de la celda completa se calcula con la fórmula anterior tomando los potenciales tal como están.

Las reacciones de las semiceldas son reversibles. Es decir, el potencial de reducción es igual al potencial de oxidación pero con el signo cambiado.

El potencial no se ve alterado por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de solución.

Si el potencial de electrodo de la celda completa es positivo, la reacción es espontánea.

Es posible saber si la reacción redox es espontánea (se realiza hacia los productos) estableciendo un esquema como se hizo en neutralización:



Para calcular el potencial cuando la concentración de la solución de la semicelda no es 1 M, se usa la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{reduce}]}{[\text{oxida}]}$$

$E^{\circ}$  = potencial de la semicelda de reducción (tablas)

n = número de electrones transferidos

## Electrodeposición

La electrodeposición es una técnica de análisis, en la que se deposita el metal a analizar por electrólisis y por peso se determina la cantidad de este. La cantidad de metal depositado se rige por la ley de Faraday

Ley de Faraday.- La masa del producto formado o el reactivo consumido en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión.

Por consiguiente; y a manera de ejemplo se dice que:

1F reduce un mol de  $\text{Na}^+$

2F reducen un mol de  $\text{Mg}^{2+}$

3F reducen un mol de  $\text{Al}^{3+}$

Los cálculos necesarios para determinar la cantidad depositada en el electrodo, se realizan, sabiendo que un Faraday (96500 coulomb de carga) es la carga eléctrica contenida en un mol de electrones y por tanto puede depositar un equivalente de sustancia.

1F=96500 C= 1 equivalente

En un experimento de electrólisis, la corriente I se mide en Amperes y es igual a la carga q, en coulombs, que pasa por la celda en un cierto tiempo en segundos.

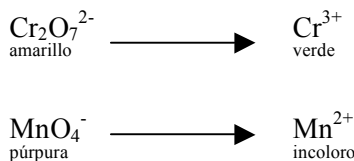
$$I = q / t$$

## Titulaciones Redox

Las reacciones redox transfieren electrones mientras que las reacciones Acido / Base transfieren protones. Del mismo modo que se pueden titular ácidos con bases se pueden titular oxidantes con un agente reductor o viceversa. El punto de equivalencia se alcanza cuando el oxidante es completamente reducido. Se utilizan indicadores coloridos para identificar el punto de equivalencia o se puede trazar la curva de titulación de potencial (E) en función de mililitros agregados de titulante.

En ocasiones el mismo titulante actúa como indicador del punto de equivalencia ya que sus especies oxidadas son de distinto color que las especies reducidas. Por ejemplo:

El  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (amarillo) y el  $\text{MnO}_4^-$  son utilizados frecuentemente como oxidantes titulantes y debido a que sus especies reducidas son de distinto color no es necesario añadir indicadores externos.



Los cálculos son parecidos a los de titulaciones. Ácido/Base, únicamente que es necesario considerar la estequiometría de la reacción.

## Curvas de titulación

Cuando se requiere trazar la curva de titulación en una reacción redox, se tienen las siguientes fórmulas en el punto de equivalencia:

$$E = \frac{E_1^o + E_2^o}{2}$$

Reacción 1:1

Cuando la reacción no es 1:1 la fórmula es:

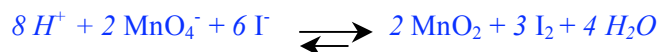
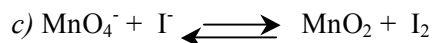
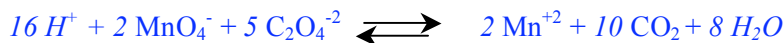
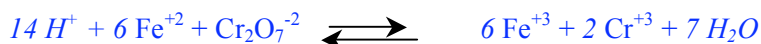
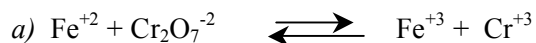
$$E = \frac{\#eq_1 E_1^o + \#eq_2 E_2^o}{\#eq_1 + \#eq_2}$$

### Ejercicio:

81.- Balanceo de reacciones:

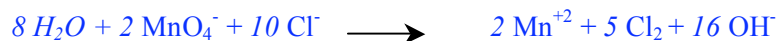
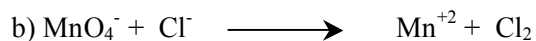
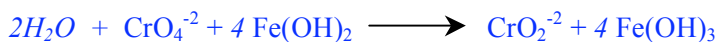
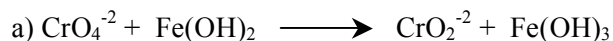
#### • Medio Ácido

Balancear las siguientes reacciones en medio ácido.



#### • Medio Básico

Balancear en medio básico.



82.- Se requieren 16.42 mL de  $\text{KMnO}_4$  0.1327 M para oxidar 20 ml de solución de  $\text{FeSO}_4$  en medio ácido. ¿Cuál es la concentración de la solución?

$0.5449 \text{ M}$

83.- La oxidación de 25 mL de solución que contiene  $\text{Fe}^{+2}$  requiere de 26 mL de solución ácida de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.025 M.

Deduce la reacción

Balancear

Concentración de  $[\text{Fe}^{+2}]$



$[\text{Fe}^{+2}] = 0.156 \text{ M}$

84.- Una mezcla de un mineral de  $\text{Fe}^{+2}$  con peso de 2.792 g se disolvió en un exceso de una solución ácida. Ésta se tituló con 23.3 mL de  $\text{KMnO}_4$  0.194 M. Calcula el porcentaje de  $\text{Fe}^{+2}$  en la mezcla.

$X = 45.2 \%$

85.- El oxalato de Ca es insoluble en agua, esta propiedad se ha utilizado para calcular la cantidad de iones Ca en la sangre. El oxalato, aislado de la sangre, se disuelve con ácido y se titula con una solución de permanganato. En una prueba se encontró que el oxalato aislado de una muestra de 10 ml de sangre requirió 21.2 mL de  $\text{MnO}_4^-$  de  $9.56 \cdot 10^{-4}$  M. Calcula los mg de Ca por mL de sangre en la muestra.

$R = 0.2026 \text{ mg/mL}$

86.- El ácido oxálico está presente en muchas plantas y vegetales. Si una muestra de 1 g de ácido consume 24 mL de una solución 0.01 M de  $\text{KMnO}_4$  para que se alcance el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa del ácido oxálico en la muestra?

$R = 5.4 \%$

87.- Calcula el potencial de la siguiente celda electroquímica.

$\text{Ti} | \text{Ti}^+ (1 \text{ M}) || \text{Fe}^{+3} (1 \text{ M}), \text{Fe}^{+2} (1 \text{ M}) | \text{Pt}$

$E = 1.1 \text{ Volts}$

$\text{Cu} | \text{Cu}^{+2} (1 \text{ M}) || \text{Fe}^{+3} (1 \text{ M}), \text{Fe}^{+2} (1 \text{ M}) | \text{Pt}$

$E = 0.43 \text{ Volts}$

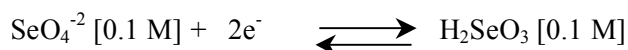
$\text{Sn} | \text{Sn}^{+2} (0.1 \text{ M}) || \text{Fe}^{+3} (0.1 \text{ M}), \text{Fe}^{+2} (0.1 \text{ M}) | \text{Pt}$

$E = 0.94 \text{ Volts}$

$\text{Zn} | \text{Zn}^{+2} (1 \text{ M}) || \text{Cu}^{+2} (1 \text{ M}) | \text{Cu}$

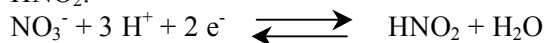
$E = 1.1 \text{ Volts}$

88.- Calcula el potencial de una semicelda de pH 5 y concentración:



$E = 0.55 \text{ Volts}$

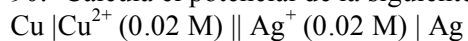
89.- Calcula el potencial de una semicelda con pH de 4 y concentración de  $\text{NO}_3^-$  0.2 M y 0.05 M de  $\text{HNO}_2$ .



$E = 0.59 \text{ Volts}$



90.- Calcula el potencial de la siguiente celda:



$$E = 0.412 \text{ Volts}$$

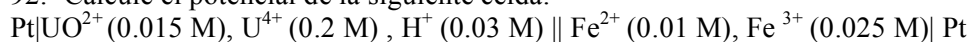
91. Calcula el potencial de la siguiente celda:



$$E = -0.412 \text{ Volts}$$

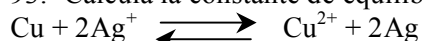
Nota.- El signo negativo significa que la reacción no es espontánea.

92.- Calcule el potencial de la siguiente celda:



$$E = 0.67 \text{ Volts}$$

93.- Calcula la constante de equilibrio para la siguiente reacción.



$$R = 2.154 \times 10^{15}$$

94.- A una disolución de  $\text{CuSO}_4$  0,01 M se le añade polvo de hierro en exceso.

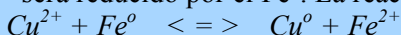
a) Calcular el potencial de la disolución cuando se alcance el equilibrio.

b) Calcular la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  al equilibrio.

Los pares redox que intervienen son:



Como  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ , el  $\text{Cu}^{2+}$  será reducido por el  $\text{Fe}^0$ . La reacción que tendrá lugar será:



Como por cada mol de  $\text{Cu}^{2+}$  que reaccione se formará otro de  $\text{Fe}^{2+}$ , tendremos que:

$$(4) \quad [\text{Cu}^{2+}] = 0,01 - [\text{Fe}^{2+}]$$

Además, en el equilibrio  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ , por lo tanto:

$$(5) \quad -0,440 + 0,059/2 \log [\text{Fe}^{2+}] = 0,337 + 0,059/2 \log (0,01 - [\text{Fe}^{2+}])$$

De donde:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ . Para obtener el potencial en el equilibrio utilizaremos la ecuación del par  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$ :

$$(6) \quad E_{eq} = -0,440 + 0,059/2 \log 0,01 = -0,499 \text{ V}$$

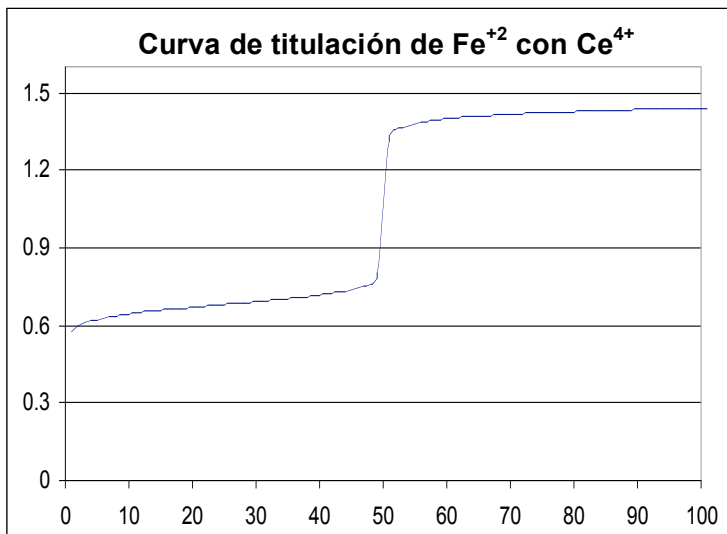
La concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ , puede obtenerse utilizando la ecuación del par  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0$ :

$$(7) \quad -0,499 = 0,337 + 0,059/2 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

de donde  $[\text{Cu}^{2+}] = 4,582 \cdot 10^{-29} \text{ M}$ .

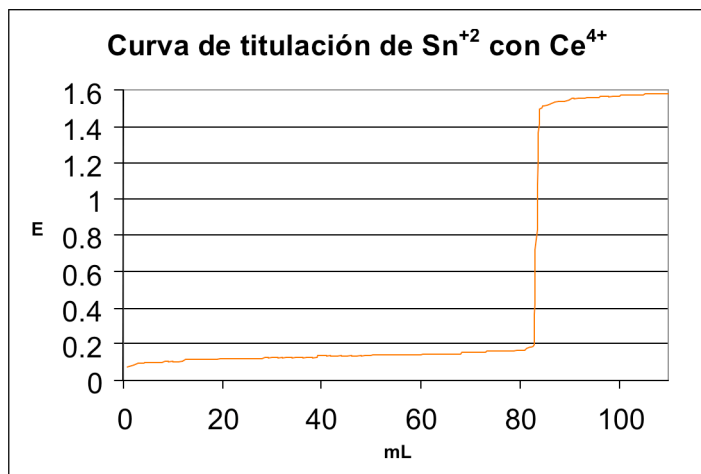
95.- Se disuelven 5 mmol de una sal de  $\text{Fe}^{+2}$  en 100 ml de ácido sulfúrico y se titulan con una solución de  $\text{Ce}^{+4}$  0.1 M. Calcule el potencial de la solución a diferentes intervalos durante la

titulación y grafique la curva. Utilice 0.68 Volts para el potencial del  $\text{Fe}^{+2}$  al que llamaremos potencial formal o condicional del sistema  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  en ácido sulfúrico y 1.44 de  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ .



<i>mL agregados</i>	<i>E</i>
<i>1</i>	<i>0.58</i>
<i>25</i>	<i>0.68</i>
<i>50</i>	<i>1.06</i>
<i>75</i>	<i>1.42</i>

96.- Trazar una curva de titulación de  $\text{Sn}^{+2}$  con  $\text{Ce}^{+4}$  suponiendo que el estaño tiene una concentración de 0.1 M en 50 mL. Titular con  $\text{Ce}^{+4}$  0.12 M.



<i>mL agregados</i>	<i>E</i>
<i>1</i>	<i>0.0725</i>
<i>25</i>	<i>0.1189</i>
<i>50</i>	<i>0.1353</i>
<i>75</i>	<i>0.1586</i>
<i>83</i>	<i>0.6233</i>
<i>110</i>	<i>1.58</i>

97.- Considere la electrólisis del  $\text{BaCl}_2$  fundido. ¿Cuántos g de Ba metálico se pueden producir al pasar 0.5 Amperes durante 30 minutos?

*R = 0.63 g de Ba*

98.- Se utilizó una corriente de 0.8 Amperes para depositar Cu en el cátodo y desprender  $\text{O}_2$  en el ánodo. ¿Cuántos g de cada producto se forman durante 15.2 minutos?

*Cátodo = 0.24 g de Cu    Ánodo = 0.0604 g de  $\text{O}_2$*

99.- El cromo es un metal que se aplica a muchos objetos por medio de electrólisis, los objetos se suspenden en una solución de dicromato de potasio. ¿Cuánto tiempo en horas se requiere para cubrir una película de  $1 \cdot 10^{-2}$  mm de espesor? La corriente sería de 25 Amperes y el área de un metro cuadrado.

*t = 8.9 horas*

100.- Se tomó una muestra de 5 mL de Brandy y se diluyó a un litro. El etanol contenido en una alícuota de 25 ml se destiló en 50 mL de dicromato de potasio 0.02 M oxidándose a ácido acético por calentamiento. Después de enfriar el matraz se añadieron 20 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  0.1253 M. El exceso de  $\text{Fe}^{2+}$  se tituló por retroceso con 7.46 mL de dicromato de potasio patrón hasta el punto final del cambio del indicador ácido difenil amino sulfónico. Calcule el porcentaje en peso sobre volumen de alcohol en el Brandy.

$\% = 40.38$

## Métodos coulombimétricos y electrogravimétricos

### • La electrogravimetría y la coulombimetría

Cada uno de estos métodos se basa en una electrólisis que se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para asegurar la completa oxidación o reducción del analito a un solo producto de composición conocida. En los métodos electrogravimétricos se pesa el depósito formado sobre uno de los electrodos (el electrodo de trabajo). En los procedimientos coulombimétricos se mide la intensidad de corriente necesaria para completar la electrólisis.

### • Efecto de la corriente sobre los potenciales de celda

En la electrogravimetría y coulombimetría es necesario que haya una corriente eléctrica considerable a lo largo del proceso analítico. Cuando pasa corriente en una celda electroquímica, el potencial de celda ya no es simplemente la diferencia entre los potenciales de electrodo del cátodo y del ánodo. Esto se debe a dos fenómenos adicionales: la *caída* de potencial  $IR$  y la *polarización*. Debido a estos procesos, es necesario aplicar potenciales mayores que el potencial termodinámico para que opere la celda, ocasionando que los potenciales medidos sean menores a los esperados en una celda galvánica.

### • Potencial óhmico; caída de potencial $IR$

Las celdas electroquímicas ofrecen resistencia al paso de la corriente eléctrica, esta descrito por la ley de Ohm:

$$E = IR$$

donde  $E$  es la diferencia de potencial,  $R$  es resistencia en ohms e  $I$  es la intensidad de corriente en amperios. Para que se desarrolle una corriente de  $I$  amperios en una celda es necesario aplicar un potencial externo que sea  $IR$  voltios mayor que el potencial termodinámico  $E_{\text{celda}}$ .

$$E_{\text{ext}} = E_{\text{celda}} + IR$$

donde  $E_{\text{ext}}$  es el voltaje externo aplicado y  $E_{\text{celda}}$  es el potencial termodinámico de la celda. Tanto  $I$  como  $E_{\text{ext}}$  tienen signo positivo en un proceso electrolítico.

### • Efectos de la polarización

Cuando las celdas presentan un comportamiento no lineal en la relación corriente-voltaje, se dice que están *polarizadas*. La magnitud de la polarización se describe por el *sobrevoltaje* o *sobrepotencial*. El *sobrevoltaje* es la diferencia entre potencial teórico de la celda y el potencial

medido, a una intensidad de corriente determinada. Debido a la polarización, el potencial que se necesita aplicar a una celda electrolítica es mayor que el potencial teórico que daría una corriente de la magnitud deseada. La polarización se divide en dos clases: *polarización por concentración* y *polarización cinética*.

#### • Polarización por concentración

La transferencia de electrones entre una especie reactiva de una solución y un electrodo únicamente puede darse en una delgada película de solución inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo. Para que haya una corriente constante en una celda, esta película debe renovarse continuamente con el reactivo del grueso de la solución.

La polarización por concentración aparece cuando la velocidad de las especies de reactivo o de producto no es suficientemente rápida para mantener la corriente deseada.

Los iones o moléculas son transportados por *difusión*, *migración* y *convección*.

1) **Difusión:** hay una diferencia de concentración entre dos regiones de una solución.

2) **Migración:** los iones se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico.

3) **Convección:** por métodos mecánicos y por agitación.

#### • Importancia de la polarización por concentración

Ocurre cuando los efectos de la difusión, migración y convección son insuficientes para transportar una especie reactiva desde o hacia la superficie de un electrodo a una velocidad que satisfaga la demanda de intensidad de corriente. Hará necesario aplicar potenciales mayores que los teóricos.

#### • Polarización cinética

La magnitud de la corriente está limitada por la velocidad de una o de las dos reacciones de electrodo.

La intensidad de corriente en una celda polarizada cinéticamente está gobernada por la velocidad de transferencia de electrones más que por la velocidad de transferencia de masa.

Es más acentuada en los procesos de electrodo que originan productos gaseosos y, a menudo, es insignificante en las reacciones que implican la deposición o la disolución de un metal.

Al igual que la caída de potencial IR, el sobrevoltaje ocasiona que el potencial de una celda galvánica sea menor que el teórico, y que una celda electrolítica requiera potenciales mayores que los teóricos para operar a una corriente deseada.

La polarización cinética se da con mayor frecuencia si el reactivo o el producto en una celda electroquímica es un gas.

## Métodos de análisis electrogravimétricos

El metal se deposita sobre un cátodo de platino de peso conocido y se determina el aumento en el peso.

En este método no se controla el potencial del electrodo de trabajo, y el potencial aplicado a la celda se mantiene a un nivel más o menos constante que proporcione una corriente de intensidad suficiente para completar la electrólisis en un tiempo razonable.

Electrogravimetría sin control de potencial del electrodo de trabajo

Un despolarizador es un compuesto que se reduce fácilmente (u oxidante) y estabiliza el potencial de un electrodo de trabajo al disminuir la polarización por concentración.

La codeposición de hidrógeno durante la electrólisis con frecuencia hace que se formen depósitos no adherentes, que no son adecuados para un análisis. Este problema se puede resolver introduciendo un despolarizador catódico, que es una sustancia que se reduce a un potencial menos negativo que el ion hidrógeno y no tiene efectos adversos sobre las propiedades físicas del depósito.

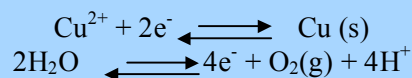
El ion nitrato es útil como despolarizador catódico.

## Métodos coulombimétricos de análisis

En los métodos coulombimétricos se mide la cantidad de carga eléctrica (electrones) necesaria para modificar cuantitativamente el estado de oxidación del analito. Los procedimientos coulombimétricos son normalmente más rápidos y no necesitan que el producto de la reacción electroquímica sea un sólido pesable. Son tan precisos como los procedimientos gravimétricos o volumétricos convencionales.

Ejemplo:

En un experimento se aplicó una corriente constante de 0.8 A para depositar cobre en el cátodo y el oxígeno en el ánodo en una celda electrolítica. Calcula la cantidad en gramos de cada producto formado durante 15.2 minutos suponiendo que las dos semireacciones son :



De donde, 1 mol de cobre equivale a 2 moles de electrones, y un mol de oxígeno a 4 moles de electrones.

$$Q = 0.800 \text{ A} \times 15.2 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 729.6 \text{ A} \cdot \text{s} = 729.6 \text{ C}$$

$$F = \frac{729.6 \text{ C}}{96485 \text{ C/F}} = 7.65 \cdot 10^{-3} F = 7.56 \cdot 10^{-3} \text{ mol de electrones}$$

Los pesos de Cu y de oxígeno estarán dados por:

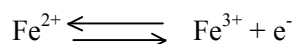
$$\text{Masa de Cu} = 7.56 * 10^{-3} \text{ mol } e^{-} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^{-}} \times \frac{63.55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0.240 \text{ g Cu}$$

$$\text{Masa de O}_2 = 7.56 * 10^{-3} \text{ mol } e^{-} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol } e^{-}} \times \frac{32.00 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 0.0605 \text{ g O}_2$$

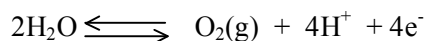
Los tipos de métodos coulombimétricos son: la coulombimetría potenciostática y la coulombimetría amperostática o titulación coulombimétrica.

### Titulaciones coulombimétricas

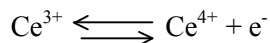
Las titulaciones coulombimétricas se llevan a cabo con una fuente de corriente constante o amperostato, el cual detecta una disminución en la corriente y responde aumentando el potencial aplicado a la celda hasta que la densidad de corriente se restablece a un nivel original. Como ejemplo, considérese la titulación coulombimétrica de hierro (II) en el ánodo de platino. Al inicio de la titulación, la reacción anódica principal es



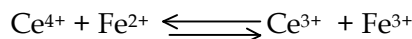
Cuando disminuye la concentración de hierro (II), el requerimiento de una corriente constante ocasiona que aumente el potencial aplicado a la celda. Debido a la polarización por concentración, este aumento en el voltaje origina a su vez que aumente el potencial anódico hasta un punto en el que la descomposición del agua se vuelve un proceso competitivo:



De esta manera, la cantidad de corriente necesaria para completar la oxidación de hierro (II) rebasa la demanda teórica, y la eficiencia de la intensidad de corriente es menor al 100%. Sin embargo, esta disminución en la eficiencia de la corriente se puede evitar si al inicio se introduce un exceso de cerio (III), ya que éste se oxida a un potencial más bajo que el potencial al que se oxida el agua:



Con agitación, el cerio (IV) producido se transporta rápidamente desde la superficie del electrodo hacia el seno de la solución, donde oxida una cantidad equivalente de hierro (II):



El efecto neto es una oxidación electroquímica de hierro (II) con una eficiencia de corriente del 100%, aun cuando sólo una fracción de esta especie se haya oxidado directamente en la superficie del electrodo.

### Puntos finales en las titulaciones coulombimétricas

Al igual que en las titulaciones volumétricas, en las titulaciones coulombimétricas se necesita una manera de determinar que la reacción entre el analito y el reactivo se haya completado. Por lo general, los puntos finales de los métodos volumétricos también se aplican a las titulaciones coulombimétricas. Así, para la titulación de hierro (II) que se acaba de describir, se puede utilizar un indicador de óxido/reducción como la 1,10-fenantrolina; alternativamente, el punto final se puede establecer potenciométricamente. De manera similar, en la titulación potenciométrica de ion cloruro por los iones plata generados en un ánodo de plata, se puede emplear un indicador de adsorción o un punto final potenciométrico.

### Aplicaciones de las titulaciones coulombimétricas

Las titulaciones coulombimétricas se han desarrollado para todos los tipos de reacciones volumétricas:

- Titulaciones de neutralización
- Reacciones de precipitación y formación de complejos
- Titulaciones de oxidación/reducción

### Ejercicios:

101.-Calcúlese el potencial teórico necesario para que se inicie el depósito de cobre de una solución que es 0.150M en  $\text{Cu}^{2+}$  y está regulada a pH 3.00. el oxígeno se produce en el ánodo a una presión parcial de 1.00 atm.

$$R = -0.738 \text{ V}$$

102.-Calcúlese el potencial inicial necesario para una corriente de  $-0.078 \text{ A}$  en la celda  $\text{Co}|\text{Co}^{2+} (6.40 \times 10^{-2} \text{ M})||\text{Zn}^{2+} (3.75 \times 10^{-3} \text{ M})|\text{Zn}$  si esta celda tiene una resistencia de  $5.00 \Omega$ .

$$R = -0.913 \text{ V}$$