

- Oxidación: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
- Reducción: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

Ajuste de oxígeno e hidrógeno:

- Oxidación: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
- Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

RESULTADO

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2, sumando miembro a miembro y eliminando electrones, obtenemos la **reacción iónica global ajustada**:



RESULTADO

Naturalmente, también hemos simplificado en los dos miembros protones: H^+ y moléculas de agua.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Teniendo en cuenta la siguiente reacción global, en medio ácido y sin ajustar:



- Indique los estados de oxidación de todos los átomos en cada una de las moléculas de la reacción.
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2004)

SOLUCIÓN:-

Los estados de oxidación de los átomos presentes son:

Molécula		Elemento	Estado de oxidación
Fórmula	Nombre		
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Heptaoxodicromato(VI) de potasio Dicromato de potasio	K	+1
		Cr	+6
		O	-2
HI	Yoduro de hidrógeno	H	+1
		I	-1
KI	Yoduro de potasio	K	+1
		I	-1
CrI_3	Yoduro de cromo (III) Triyoduro de cromo	Cr	+3
		I	-1
I_2	Yodo	I	0
H_2O	Agua	H	+1
		O	-2

RESULTADO

Seguendo las distintas etapas del método del **ión-electrón** -en medio ácido- para ajuste de ecuaciones de oxidación-reducción, tenemos:

- Oxidación: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$
- Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$

Ajuste de oxígeno e hidrógeno:

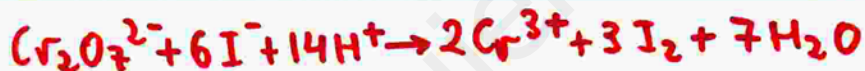
- Oxidación: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$
- Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Ajuste de carga, con electrones:

- Oxidación: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
- Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

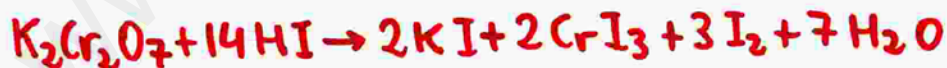
RESULTADO

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, sumando miembro a miembro y eliminando electrones obtenemos la **reacción iónica global ajustada**:



RESULTADO

Por último, añadiendo en cada miembro dos iones K^+ y ocho iones I^- queda la **reacción molecular global ajustada**:

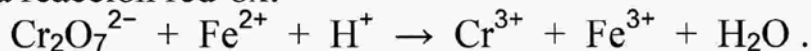


RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Considere la reacción red-ox:



- ¿Qué especie es el oxidante y a qué se reduce?. ¿Pierde o gana electrones?.
- ¿Qué especie es el reductor y a qué se oxida?. ¿Pierde o gana electrones?.
- Ajuste por el método del ión-electrón la reacción molecular entre FeSO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en presencia de ácido sulfúrico, para dar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, entre otras sustancias.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2002)

SOLUCIÓN.-

Como se muestran adelante, al ajustar la reacción propuesta:

- El oxidante es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: ión heptaoxodicromato (VI) o ión dicromato, que se reduce a Cr^{3+} : ión cromo (III), ganando electrones.
- El reductor es el Fe^{2+} : ión hierro (II), que se oxida a Fe^{3+} : ión hierro (III), perdiendo un electrón.

RESULTADO

Seguindo las distintas etapas del método del ión - electrón - en medio ácido - para ajuste de ecuaciones de oxidación-reducción, tenemos:

- Oxidación: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
- Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$

Ajuste de oxígeno e hidrógeno:

- Oxidación: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
- Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Ajuste de cargas, con electrones:

Semirreacciones ajustadas:

- Oxidación: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$
- Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Multiplcando por seis la semirreacción de oxidación, sumando miembro a miembro y eliminando electrones obtenemos la **reacción iónica global ajustada**:



Por último, añadiendo en cada miembro dos iones K^+ y trece iones SO_4^{2-} queda la **reacción molecular global ajustada**:



RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Considerando los siguientes metales: Zn, Mg, Pb y Fe:

- a) Ordénelos de mayor a menor facilidad de oxidación.
 b) ¿Cuáles de estos metales pueden reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} pero no Fe^{2+} a Fe metálico?.

Justifique las respuestas.

Datos: $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$

$E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

$E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2006)

SOLUCIÓN.-

Como toda reacción, para que un proceso - a presión y temperatura constantes - sea espontáneo su variación de energía libre de Gibbs: ΔG ha de ser negativa.

En un proceso electroquímico dicha variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, por lo cual, en condiciones estándar, se cumple:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

siendo "n" el número de moles de electrones implicados, "F" el valor absoluto de la carga de un mol de electrones - un faraday: 96.494 C - y E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Por consiguiente, para que un proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

En base a lo anterior:

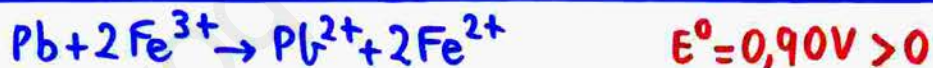
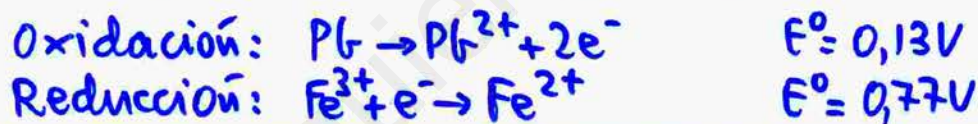
- El orden de mayor a menor facilidad de oxidación de los elementos propuestos es:



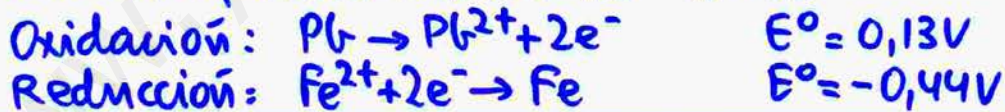
RESULTADO

En efecto: cuanto menor es el potencial de reducción menor tendencia a ser espontánea dicha reducción, y mayor tendencia a ser espontánea la oxidación - el proceso contrario -.

- De los metales propuestos, el plomo es el único capaz de reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} :



pero no es capaz de reducir Fe^{2+} a Fe :



RESULTADO

- El Mg puede reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} : $E^\circ = 2,37 + 0,77 = 3,14\text{V} > 0$
 El Mg puede reducir Fe^{2+} a Fe : $E^\circ = 2,37 - 0,44 = 1,93\text{V} > 0$
 El Zn puede reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} : $E^\circ = 0,76 + 0,77 = 1,53\text{V} > 0$
 El Zn puede reducir Fe^{2+} a Fe : $E^\circ = 0,77 - 0,44 = 0,33\text{V} > 0$.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Dados los valores de potencial estándar de reducción de los siguientes sistemas:

$$E^{\circ}(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,53 \text{ V}; \quad E^{\circ}(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}; \quad E^{\circ}(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

indique razonadamente:

- ¿Cuál es la especie química más oxidante entre todas las mencionadas anteriormente?
- ¿Cuál es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse?
- ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ión yoduro?
- ¿Es espontánea la reacción entre el ión cloruro y el bromo molecular?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1999)

SOLUCIÓN.-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

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

siendo E° el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^{\circ} > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^{\circ} < 0.$$

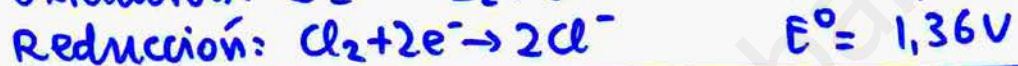
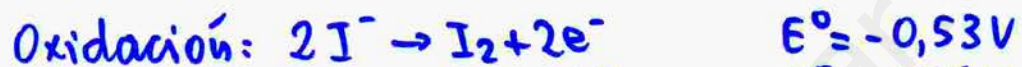
En base a lo anterior:

- El cloro: Cl_2 es la especie más oxidante de las propuestas, ya que su tendencia a reducirse es la mayor, de acuerdo a su potencial estándar de reducción, que es el más elevado.

RESULTADO

- El ion yoduro: I^- es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse, pues dado que el par I_2/I^- en quien tiene menor potencial estandar de reduccion quiere decir que el I_2 en quien tiene menor tendencia a reducirse.

- Reaccion entre Cl_2 e I^- :



Este proceso es espontaneo.

- Reaccion entre Cl^- y Br_2 :



Este proceso no es espontaneo.

RESULTADO

Conociendo los potenciales normales de reducción de los halógenos:

a) Escriba las siguientes reacciones y determine cuáles serán espontáneas:

a.1) Oxidación del ión bromuro por yodo.

a.2) Reducción de cloro por ión bromuro.

a.3) Oxidación de ioduro con cloro.

b) Justifique cuál es la especie más oxidante y cuál es más reductora.

Datos: $E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,85 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

$E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2004)

SOLUCIÓN.-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

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

siendo E° el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

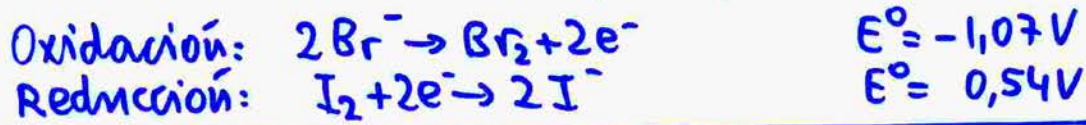
$$E^{\circ} > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^{\circ} < 0.$$

En base a lo anterior:

- El flúor: F_2 es la especie más oxidante de los halógenos, pues al tener el potencial estándar de reducción más elevado su tendencia a reducirse es la mayor.
- El yodo: I_2 es la especie más reductora de los halógenos, al tener el menor potencial estándar de reducción, con lo que la tendencia del I^- a oxidarse es la mayor de los aniones.

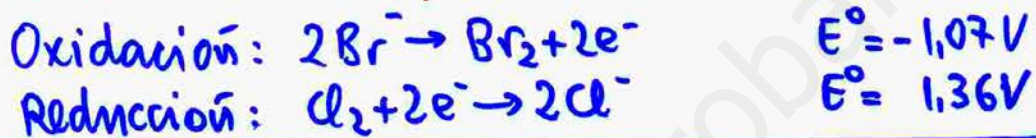
RESULTADO

• Oxidación del ión bromuro por yodo:



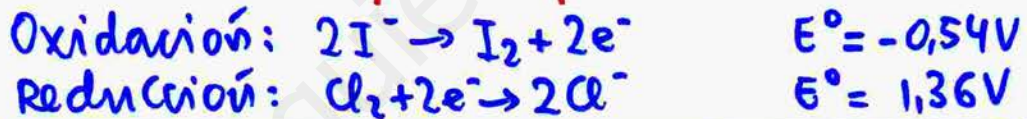
Este proceso no es espontáneo.

• Reducción de cloro por ión bromuro:



Este proceso es espontáneo.

• Oxidación de ión yoduro por cloro:



Este proceso es espontáneo.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Para los pares red-ox: $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$, I_2 / I^- y $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$:

- Indique los agentes oxidantes y reductores en cada caso.
- Justifique si se producirá una reacción red-ox espontánea al mezclar Cl_2 con una disolución de KI.
- Justifique si se producirá una reacción red-ox espontánea al mezclar I_2 con una disolución que contiene Fe^{2+} .
- Para la reacción red-ox espontánea de los apartados b) y c) ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción iónica global.

Datos: $E^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$
 $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2010 -Fase Específica-)

SOLUCIÓN-

Una especie es **oxidante** cuando **oxida a otra**, y **ella se reduce** -disminuye su estado de oxidación-

Una especie es **reductora** cuando **reduce a otra**, y **ella se oxida** -aumentando su estado de oxidación-

Por consiguiente, en cada par red-ox el oxidante es la especie escrita a la izquierda -con mayor estado de oxidación-, mientras que el reductor es la especie escrita a la derecha -con menor estado de oxidación-:

- | | |
|---|-----------|
| <ul style="list-style-type: none"> • Oxidantes: $\text{Cl}_2, \text{I}_2, \text{Fe}^{3+}$ • Reductores: $\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{Fe}^{2+}$ | RESULTADO |
|---|-----------|

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el **trabajo eléctrico** entregado por el sistema, en condiciones estándar:

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

Siendo E° el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^{\circ} > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^{\circ} < 0.$$

• Oxidación de yoduro por cloro:



Ajuste de cargas, con electrones:



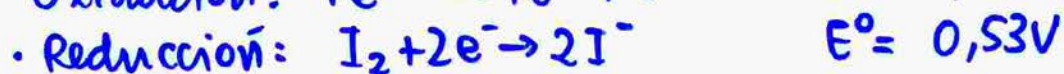
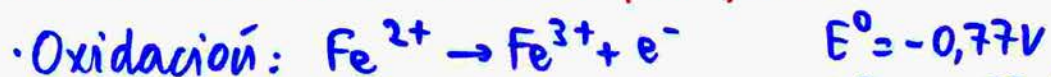
Sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la ecuación iónica global ajustada:



Añadiendo en cada miembro dos iones K^{+} tenemos la ecuación molecular global ajustada:



• Oxidación de iones hierro (II) por yodo:



El potencial estándar del proceso vale:

$$E^\circ = -0,77 + 0,53 = -0,24\text{V} < 0$$

Comprobamos que:

La oxidación de iones Fe^{2+} por I_2 es un proceso no espontáneo.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Dada la siguiente tabla de potenciales normales expresados en voltios:

Par red-ox	E^0
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1,35
$\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$	1,19
$\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2^-$	1,16
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,35
$\text{SO}_3^{2-} / \text{S}^{2-}$	0,23
$\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$	0,15
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,14

a) Escriba el nombre de:

- La forma reducida del oxidante más fuerte.
- Un catión que pueda ser oxidante y reductor.
- La especie más reductora.
- Un anión que pueda ser oxidante y reductor.

b) Escriba y ajuste dos reacciones que sean espontáneas entre especies que figuren en la tabla que correspondan a:

- Una oxidación de un catión por un anión.
- Una reducción de un catión por un anión.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1998)

SOLUCIÓN.-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

siendo E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

En base a lo anterior, tenemos los hechos siguientes:

- El oxidante más fuerte es el cloro: Cl_2 , ya que por tener el mayor potencial estándar de reducción es quien tiene más tendencia a reducirse; la forma reducida del oxidante más fuerte es el ión cloruro: Cl^-

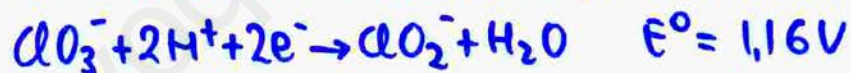
- El catión estaño(II): Sn^{2+} puede actuar como oxidante, reduciéndose él:



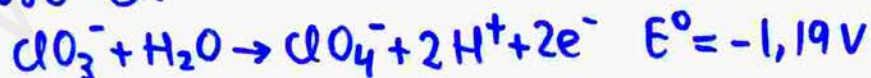
y también puede actuar como reductor, oxidándose él:



- La especie más reductora es el estaño: Sn que es quien tiene más tendencia a oxidarse, dado que el menor potencial de reducción de los propuestos es el del par: Sn^{2+}/Sn .
- El anión trioxoclorato(V), o anión clorato: ClO_3^- puede actuar como oxidante, reduciéndose él:



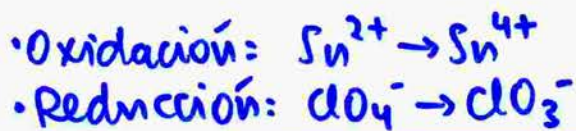
y también puede actuar como reductor, oxidándose él:



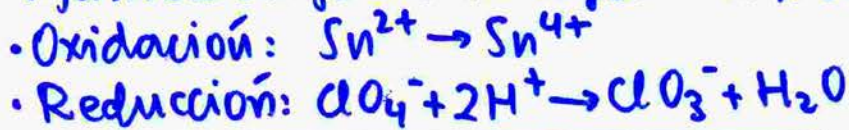
- Las oxidaciones espontáneas de un catión por un anión de entre los propuestos son:



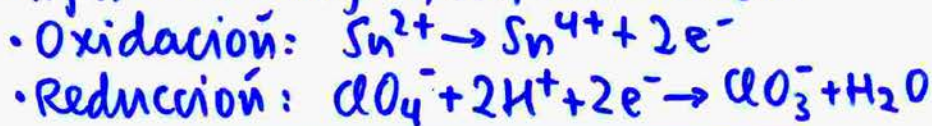
Con el método del ión-electrón juntamos una de estas reacciones, por ejemplo la primera:



• Ajuste de oxígeno e hidrógeno - en medio ácido -:



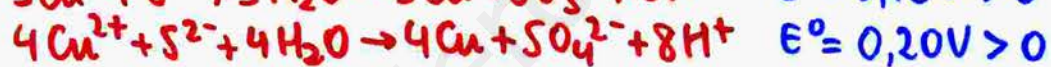
• Ajuste de cargas, con electrones:



• Sumando miembro a miembro y eliminando electrones, queda:



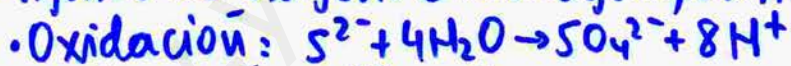
• Las reducciones espontáneas de un cation por un anión de entre los propuestos son:



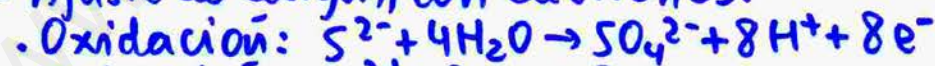
Ajustamos, por ejemplo, la última reacción:



• Ajuste de oxígeno e hidrógeno, en medio ácido:



• Ajuste de cargas, con electrones:



Multiplicando por cuatro la semirreacción de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones, queda:



Resumiendo:

- Forma reducida del oxidante más fuerte: Cl^-
- Cation que puede ser oxidante y reductor: Sn^{2+}
- Especie más reductora: Sn
- Anión que puede ser oxidante y reductor: ClO_3^-
- Oxidaciones espontáneas de un cation por un anión:
$$\text{Sn}^{2+} + \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Sn}^{2+} + \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$$
$$3\text{Sn}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Sn}^{4+} + \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$$
- Reducciones espontáneas de un cation por un anión:
$$3\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+$$
$$4\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$$

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Razone:

- a) Si el cobre metal puede disolverse en HCl 1 M para dar cloruro de cobre (II) e hidrógeno molecular (H₂).
- b) ¿Podría disolverse el Zn?.

Datos: $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$
 $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1997)

SOLUCIÓN:-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

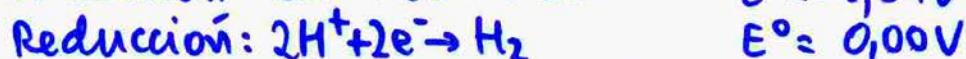
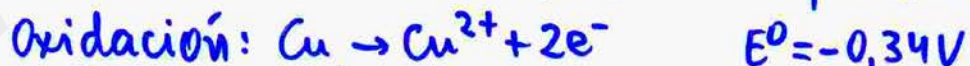
Siendo E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

En base a lo anterior:

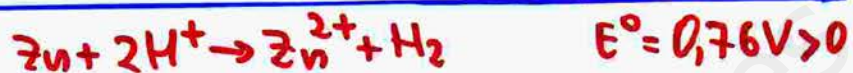
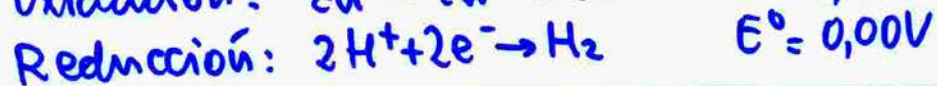
- El cobre metal no puede disolverse en HCl 1M para dar CuCl₂ y H₂, ya que este proceso:



es una reacción no espontánea.

RESULTADO

- El zinc metal sí puede disolverse en HCl 1 M para dar $ZnCl_2$ y H_2 , ya que este proceso:



es una reacción espontánea.

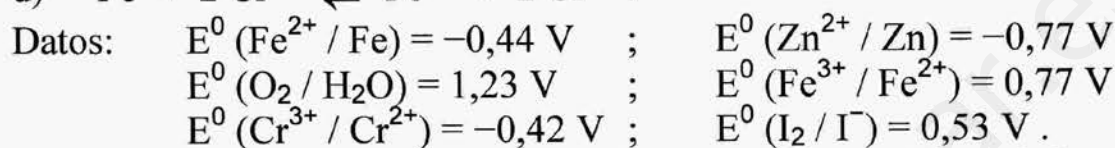
RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Considerando condiciones estándar, justifique cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles sólo pueden llevarse a cabo por electrólisis:

- a) $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$
 b) $2 \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g)$ en medio ácido
 c) $\text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$
 d) $\text{Fe} + 2 \text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cr}^{2+}$.



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2003)

SOLUCIÓN:

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Siendo E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

En base a lo anterior:

- La reducción de Fe^{2+} a Fe por Zn es espontánea:



$$E^0 = 0,77 \text{ V}$$



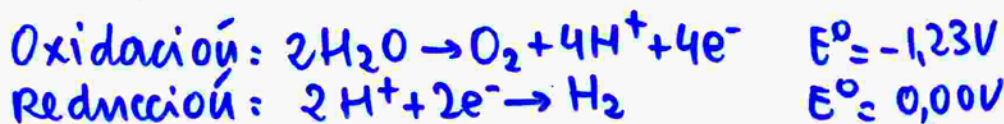
$$E^0 = -0,44 \text{ V}$$



$$E^0 = 0,33 \text{ V} > 0$$

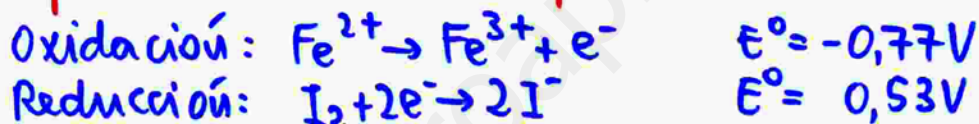
RESULTADO

- La disociación del agua (líquida) no es un proceso espontáneo, y sólo puede llevarse a cabo por electrolisis; en medio ácido:



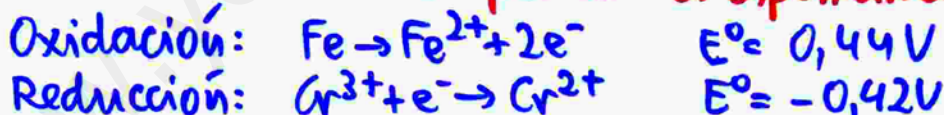
(hemos multiplicado la semirreacción de reducción por dos).

- La reducción de I_2 a I^- por Fe^{2+} no es espontánea, y sólo puede llevarse a cabo por electrolisis:



(hemos multiplicado la semirreacción de oxidación por dos).

- La oxidación de Fe a Fe^{2+} por Cr^{3+} es espontánea:



(hemos multiplicado la semirreacción de reducción por dos).

RESULTADO

En medio ácido, el ión permanganato (MnO_4^-) se utiliza como agente oxidante fuerte. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas y ajuste las reacciones iónicas que se puedan producir:

a) ¿Reaccionará con Fe (s)?.

b) ¿Oxidaría al H_2O_2 ?.

Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,70 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2002)

SOLUCIÓN:-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

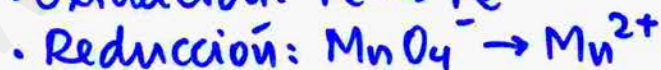
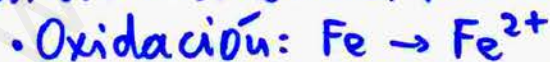
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

siendo E° el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^\circ > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^\circ < 0.$$

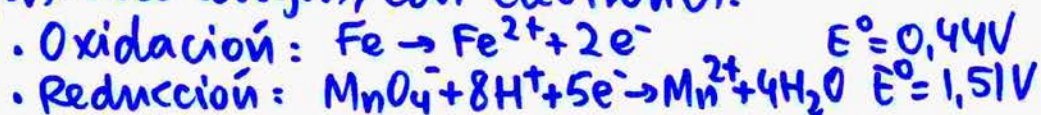
1) Oxidación de hierro por ión permanganato: Aplicando el método del ión-electrón para ajustar ecuaciones red-ox, tenemos:



Ajuste de oxígeno e hidrógeno -en medio ácido-:



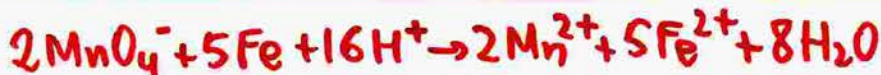
Ajuste de carga, con electrones:



$$E^\circ = 0,44\text{V}$$

$$E^\circ = 1,51\text{V}$$

Multiplicando por 5 la semirreacción de oxidación, por 2 la de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la **ecuación iónica global ajustada**:



Al ser para este proceso: $E^\circ = 0,44 + 1,51 = 1,95\text{ V} > 0$ se trata de una **reacción espontánea**.

RESULTADO

2) **Oxidación del H_2O_2 por MnO_4^- :**

- Oxidación: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$
- Reducción: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

Ajuste de oxígeno e hidrógeno, en medio ácido:

- Oxidación: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$
- Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^\circ = -0,70\text{ V}$
- Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,51\text{ V}$

Multiplicando por 5 la semirreacción de oxidación, por 2 la de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones y protones queda la **ecuación iónica global ajustada**:



Al ser para este proceso: $E^\circ = (-0,70) + 1,51 = 0,81\text{ V} > 0$ también ésta es una **reacción espontánea**.

RESULTADO

Deduzca razonadamente, escribiendo la ecuación ajustada:

a) Si el hierro en su estado elemental puede ser oxidado a hierro (II) con MoO_4^{2-} .

b) Si el hierro (II) puede ser oxidado a hierro (III) con NO_3^- .

Datos: $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^0(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}^{3+}) = 0,51 \text{ V}$
 $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1999)

SOLUCIÓN.-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

siendo E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

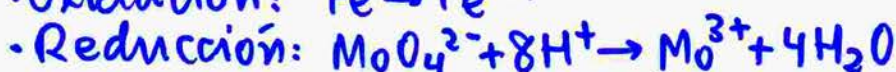
$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

1) Oxidación de hierro por ión molibdato:

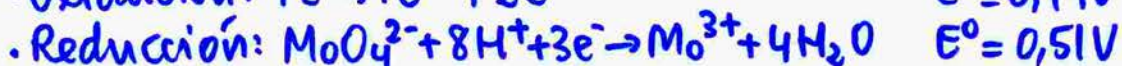
Aplicando el método del ión-electrón para ajustar ecuaciones red-ox, tenemos:



Ajuste de oxígeno e hidrógeno -en medio ácido-:



Ajuste de cargas, con electrones:



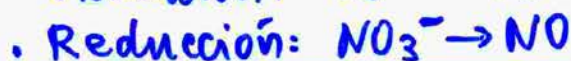
Multiplicando por 3 la semirreacción de oxidación, por 2 la de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la **ecuación iónica global ajustada**:



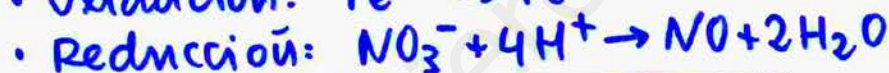
Al ser para este proceso: $E^\circ = 0,44 + 0,51 = 0,95\text{V} > 0$ se trata de una **reacción espontánea**.

RESULTADO

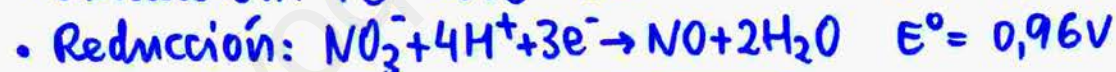
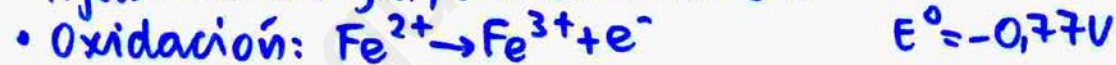
2) **Oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} por ión nitrato**:



Ajuste de oxígeno e hidrógeno:



Ajuste de cargas, con electrones:



Multiplicando por 3 la semirreacción de oxidación, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la **ecuación iónica global ajustada**:



Al ser para este proceso: $E^\circ = (-0,77) + 0,96 = 0,19\text{V} > 0$ también ésta es una **reacción espontánea**.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Conteste razonadamente si las reacciones que se dan en los siguientes apartados serán espontáneas, ajustando los procesos que tengan lugar:

- a) Al agregar aluminio metálico a una disolución acuosa de iones Cu^{2+} .
 b) Al agregar un trozo de manganeso a una disolución acuosa 1 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Datos: $E^0(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
 $E^0(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$; $E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2002)

SOLUCIÓN:-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

siendo E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

1) Oxidación de aluminio por iones Cu^{2+} :

- Oxidación: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$
- Reducción: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$

Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$ $E^0 = 1,66 \text{ V}$
- Reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^0 = 0,34 \text{ V}$

Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación, por 3 la de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda:

Ecuación iónica global ajustada:



Al ser para este proceso: $E^{\circ} = 1,66 + 0,34 = 2,00\text{V} > 0$
se trata de una **reacción espontánea**.

RESULTADO

2) Oxidación de manganeso por iones Pb^{2+} :

- Oxidación: $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
- Reducción: $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$

Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ $E^{\circ} = 1,18\text{V}$
- Reducción: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$ $E^{\circ} = -0,12\text{V}$

Sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda:

Ecuación iónica global ajustada:



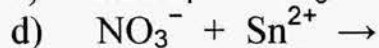
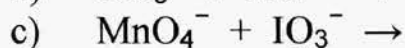
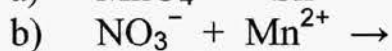
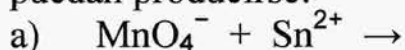
Al ser para este proceso: $E^{\circ} = 1,18 + (-0,12) = 1,06\text{V} > 0$
también se trata de una **reacción espontánea**.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Considerando los datos adjuntos, deduzca si se producirán las siguientes reacciones de oxidación-reducción y ajuste las que puedan producirse:



Datos: $E^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$; $E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

$E^0(\text{IO}_4^- / \text{IO}_3^-) = 1,65 \text{ V}$; $E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2000)

SOLUCIÓN:

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo eléctrico entregado por el sistema, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Siendo E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

1) Oxidación de Sn^{2+} por MnO_4^- :

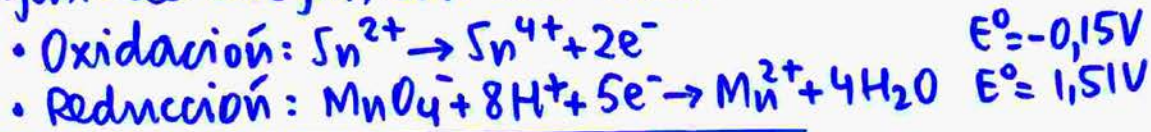
Aplicando el método del ión-electrón para ajustar ecuaciones red-ox, tenemos:



Ajuste de oxígeno e hidrógeno - en medio ácido-:



Ajuste de cargas, con electrones:



Multiplicando por 5 la semirreacción de oxidación, por 2 la de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la **ecuación iónica global ajustada**:



Al ser para este proceso: $E^\circ = -0,15 + 1,51 = 1,36\text{V} > 0$
se trata de una **reacción espontánea**.

RESULTADO

2) Oxidación de Mn^{2+} por NO_3^- :

El potencial estándar del proceso es:

$$E^\circ = E^\circ(\text{oxidación: } \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + E^\circ(\text{reducción: } \text{NO}_3^-/\text{NO})$$

$$E^\circ = -1,51 + 0,96 = -0,55\text{V} < 0 : \text{proceso no espontáneo.}$$

RESULTADO

3) Oxidación de IO_3^- por MnO_4^- :

El potencial estándar del proceso es:

$$E^\circ = E^\circ(\text{oxidación: } \text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-) + E^\circ(\text{reducción: } \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$$

$$E^\circ = -1,65 + 1,51 = -0,14\text{V} < 0 : \text{proceso no espontáneo.}$$

RESULTADO

4) Oxidación de Sn^{2+} por NO_3^- :

- Oxidación: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$
- Reducción: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$

Ajuste de oxígeno e hidrógeno:

- Oxidación: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$
- Reducción: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$ $E^\circ = -0,15\text{V}$
- Reducción: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 0,96\text{V}$

Multiplicando por 3 la semirreacción de oxidación, por 2 la de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la ecuación iónica global ajustada:



Al ser para este proceso: $E^\circ = -0,15 + 0,96 = 0,81\text{V}$, es decir: $E^\circ > 0$ también esta es una reacción espontánea.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Conteste razonadamente a las siguientes cuestiones y ajuste por el método del ión-electrón las reacciones que tengan lugar de forma espontánea:

- ¿Qué especie es el oxidante más fuerte y cuál el reductor más fuerte?.
- ¿Qué sucede si una disolución de sulfato de hierro (II) se guarda en un recipiente de cobre?; ¿y si una de sulfato de cobre (II) se guarda en un recipiente de hierro?.
- ¿Se formará un recubrimiento metálico sobre una barra de plomo introducida en una disolución acuosa 1 M de Ag^+ ?

Datos: $E^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$
 $E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
 $E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2003)

SOLUCIÓN.-

En un proceso electroquímico la variación de energía libre de Gibbs es el trabajo entregado por el sistema, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Siendo E^0 el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

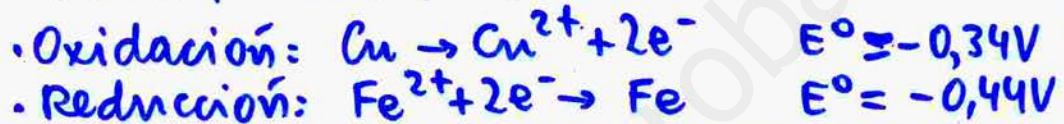
En base a lo anterior:

- El ión plata: Ag^+ es la especie más oxidante de las propuestas, ya que su tendencia a reducirse es la mayor, de acuerdo a su potencial estándar de reducción, que es el más elevado.

RESULTADO

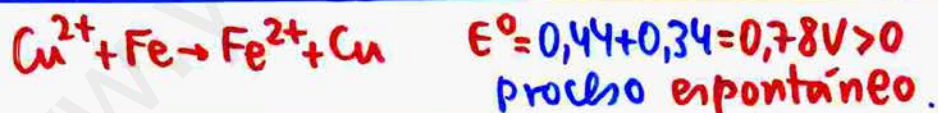
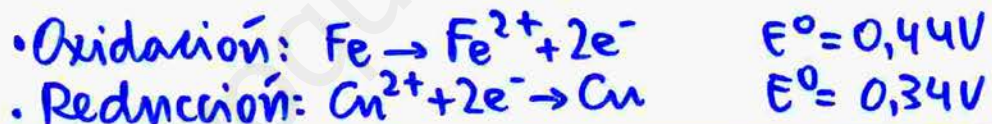
- El **magnesio**: **Mg** es la especie **más reductora** de las propuestas, ya que al ser el potencial estándar de reducción del par Mg^{2+}/Mg el **menor** la tendencia del Mg^{2+} a reducirse es la menor, y la tendencia del Mg a oxidarse es la **mayor**.

- **No se produce espontáneamente** reacción entre el ión Fe^{2+} , procedente de la disociación del $\text{FeSO}_4(\text{ac})$, y el **Cu**, ya que tendríamos:

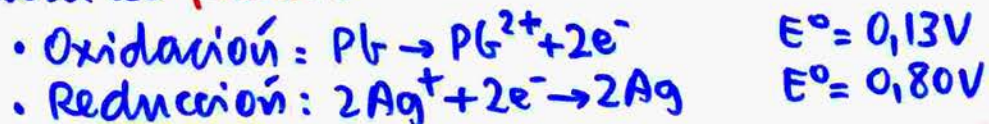


$$E^\circ = (-0,34) + (-0,44) = -0,78\text{V} < 0 : \text{no espontáneo.}$$

- **Se produce espontáneamente** reacción entre el **Fe** del recipiente y el ión Cu^{2+} procedente de la disociación del $\text{CuSO}_4(\text{ac})$:



- **Se forma un recubrimiento de plata** sobre la barra de **plomo**:

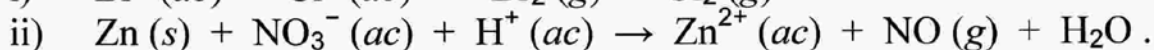
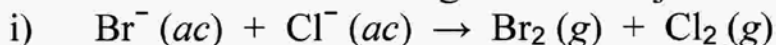


RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Dadas las dos reacciones siguientes sin ajustar:

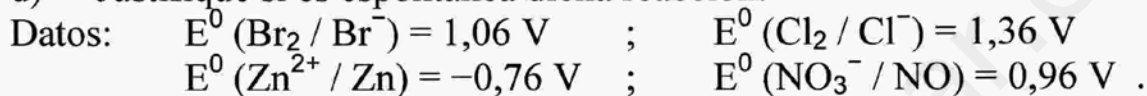


a) Justifique por qué una de ellas no se puede producir.

b) Ajuste las semirreacciones de oxidación y de reducción de la reacción que sí se puede producir.

c) Ajuste la reacción global de la reacción que sí se puede producir.

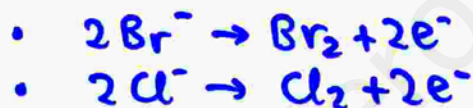
d) Justifique si es espontánea dicha reacción.



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2009)

SOLUCIÓN:-

La primera reacción no se puede producir, ya que supone a la vez dos oxidaciones:



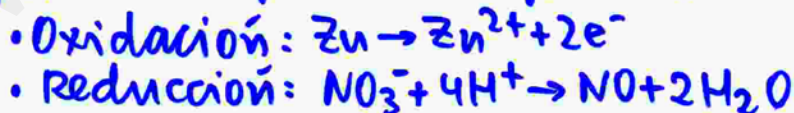
y ninguna reducción, lo que es imposible.

RESULTADO

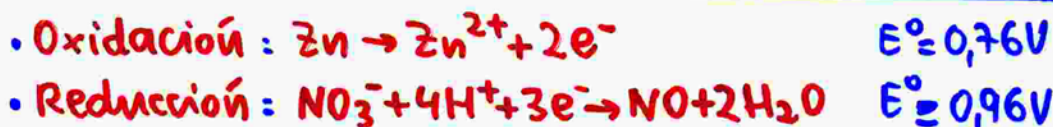
Aplicando el método del **ión-electrón** para ajustar ecuaciones red-ox a la segunda reacción, tenemos:



Ajuste de oxígeno e hidrógeno -en medio ácido-:

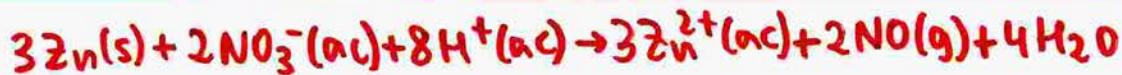


Ajuste de cargas, con electrones:



RESULTADO

Multiplicando por 3 la semirreacción de oxidación, por 2 la de reducción, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la **ecuación iónica global ajustada**:



$$E^\circ = 0,76 + 0,96 = 1,72 \text{ V}$$

RESULTADO

En un proceso **electroquímico** la variación de energía libre de Gibbs es el **trabajo eléctrico** entregado por el sistema, en condiciones estándar:

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

Siendo E° el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el **proceso electroquímico** sea **espontáneo** debe cumplirse:

$$E^\circ > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^\circ < 0.$$

En nuestro caso, al ser: $E^\circ = 1,72 \text{ V} > 0$ estamos ante una **reacción espontánea**.

RESULTADO