

TEMA 4: EQUILIBRIO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (OXIDACIÓN-REDUCCIÓN)

4.1 CONCEPTO DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

Las reacciones de oxidación-reducción constituyen la base de una parte de la Química, llamada Electroquímica, la cual estudia la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa.

Los procesos electroquímicos pueden llevarse a cabo en:

-Una pila voltaica o galvánica, donde, a partir de una reacción redox espontánea, se origina una corriente eléctrica.

-Una pila electrolítica, donde, mediante la aplicación de una corriente eléctrica, se produce una reacción redox no espontánea.

Las aplicaciones de estos procesos son numerosas; bien en la construcción de pilas o acumuladores eléctricos, bien en electrodeposición u obtención de metales. Su estudio facilita la comprensión y la sistematización de los fenómenos de oxidación-reducción.

4.1.1. Introducción histórica. Primeras teorías.

Las reacciones de combustión se conocen desde muy antiguo. En el siglo XVIII, G.Sthal relacionó, mediante su teoría del flogisto, los procesos de combustión y la calcinación de los metales.

En 1772, Lavoisier aportó la prueba de que, tanto en la combustión como en la calcinación en atmósfera de aire, se producía una combinación con el oxígeno del aire. Así, en la calcinación del hierro y del calcio:



los dos metales aumentan su contenido en oxígeno, y por ello el término oxidación se utiliza para indicar la combinación de metales y no metales con el oxígeno. Por el contrario, en los procesos de obtención de estos metales a partir de sus óxidos:



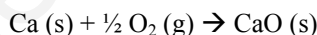
tanto el hierro como el calcio han reducido su contenido en oxígeno, y por ello el término reducción se utiliza para indicar la disminución de oxígeno en un compuesto.

Luego, según Lavoisier, una sustancia se oxida cuando aumenta su contenido en oxígeno, y se reduce cuando disminuye su contenido en oxígeno.

4.1.2. Concepto electrónico de oxidación - reducción.

Una gran cantidad de procesos presentan características muy parecidas a la oxidación de los metales y en ellos, sin embargo, no interviene el oxígeno. La semejanza que hay entre la reacción que ocurre al colocar el calcio en atmósfera de cloro: $\text{Ca(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{s})$

y la calcinación del calcio en atmósfera de oxígeno:



hace que ambas reacciones reciban el nombre de "oxidación", pero ¿qué tienen en común?

Los procesos de oxidación y reducción asociados con la pérdida o ganancia de oxígeno no pueden justificar este comportamiento, por lo que es necesario ampliar el concepto. La invención de la primera pila por Alejandro Volta, y el descubrimiento del electrón, son los primeros indicios de la relación existente entre los fenómenos de oxidación-reducción y las estructuras electrónicas de los átomos o iones de los compuestos que intervienen en estos procesos.

El estudio de las estructuras electrónicas de los átomos e iones que intervienen en las reacciones de formación del cloruro de calcio y del óxido de calcio a partir de sus elementos muestra que:

- En ambos casos, el calcio tiene un comportamiento análogo; pasa de estado atómico, a formar parte de un compuesto iónico con valencia +2: $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{+2} + 2\text{e}^-$

- El oxígeno y el cloro, mientras tanto, pasan de estado molecular, a formar parte de un compuesto iónico con valencias -2 y -1, respectivamente. $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$

Desde el punto de vista electrónico, decimos que hay:

- Una reacción de oxidación cuando un átomo o grupo de átomos pierde electrones, aumentando sus cargas positivas (en nuestro caso el Ca).

- Una reacción de reducción cuando un átomo o grupo de átomos gana electrones, disminuyendo sus cargas positivas (en nuestro caso el O₂ y el Cl₂).

Por tanto:

- La sustancia o especie química (átomo, ión o molécula) que capta o gana electrones es el agente oxidante, y se reduce.

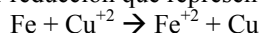
- La sustancia o especie química (átomo, ión o molécula) que cede o pierde electrones es el agente reductor, y se oxida.

Estas definiciones implican que no existen procesos de oxidación y reducción aislados, porque si una especie química pierde electrones (reductor), otra debe ganarlos (oxidante). Existe una transferencia de electrones desde la sustancia que se oxida hasta la que se reduce. Por ello, este tipo de reacciones reciben el nombre de reacciones de oxidación-reducción o, simplemente reacciones redox.

4.2. PARES REDOX. NÚMEROS DE OXIDACIÓN

4.2.1. Pares redox. Semiecuaciones de oxidación y reducción.

La oxidación y la reducción no transcurren de forma aislada, sino que son procesos simultáneos, aunque para su estudio podemos separarlos en dos semiecuaciones. Por ejemplo, cuando introducimos un trozo de hierro metálico en una disolución de sulfato de cobre (II), ocurre una reacción de oxidación-reducción que representamos por la ecuación:



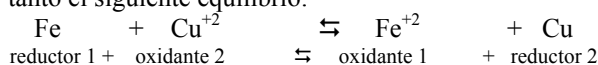
Las dos semiecuaciones que tienen lugar en el proceso directo son:

- Semiecuación de oxidación: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$; el agente reductor es el Fe, y él se oxida.
- Semiecuación de reducción: $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; el agente oxidante es el Cu^{2+} , y él se reduce.

Las dos semiecuaciones que tienen lugar en el proceso inverso son:

- Semiecuación de reducción: $\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$; el agente oxidante es el Fe^{+2} , y él se reduce.
- Semiecuación de oxidación: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$; el agente reductor es el Cu, y él se oxida.

El reductor, al perder electrones, se transforma en su oxidante conjugado y el oxidante, si gana electrones, se transforma en su reductor conjugado. Se establece por tanto el siguiente equilibrio:



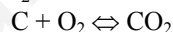
En una reacción redox existen dos pares conjugados de oxidación-reducción, o pares redox. El estudio de diferentes pares de oxidación-reducción permite deducir que:

- La fuerza de un oxidante / reductor es relativa, va a depender del reductor / oxidante al que se enfrente. Una misma especie química puede actuar unas veces como oxidante y otras como reductor, por ello no existen oxidantes ni reductores absolutos.
- Si un reductor tiene gran tendencia a ceder electrones, es decir, es fuerte, su oxidante conjugado mostrará muy poca tendencia a captar electrones, esto es, será un oxidante débil. De la misma forma, un oxidante fuerte, que tiene gran tendencia a captar electrones, tendrá como conjugado un reductor débil.

4.3. NÚMERO DE OXIDACIÓN.

La transferencia de electrones que tiene lugar entre el oxidante y el reductor es fácil de identificar cuando la reacción tiene lugar entre compuestos iónicos. ¿Pero qué ocurre si en la reacción aparecen moléculas neutras o iones complejos?

Cuando en una reacción intervienen compuestos covalentes, en muchas ocasiones resulta difícil distinguir si la reacción es redox o no. Por ejemplo, en la reacción de formación del CO_2 :



no hay una pérdida o una ganancia real de electrones, ya que el CO_2 presenta enlaces covalentes. Existe un desplazamiento de los electrones compartidos hacia los átomos de oxígeno, al ser este elemento más electronegativo que el carbono.

En estos casos, para distinguir fácil y rápidamente cuándo una reacción química es un proceso redox, e identificar cuál es el oxidante y el reductor, recurrimos al concepto de número o estado de oxidación.

El **número o estado de oxidación de un átomo es "la carga eléctrica formal que tendría dicho átomo en un compuesto determinado, si los pares electrónicos de cada enlace en los que participa se asignan al miembro más electronegativo implicado en el correspondiente enlace"**.

4.3.1. Reglas para la asignación de números de oxidación

Las siguientes reglas nos ayudarán a asignar los números de oxidación de los átomos que intervienen en un determinado proceso:

1. El número de oxidación de todos los elementos en estado libre, en cualquiera de las formas que se presente, es cero. Por ejemplo, el número de oxidación del N_2 , del P_4 , del Cl_2 o del Na es igual a cero.
2. El número de oxidación del hidrógeno en todos sus compuestos es +1, excepto en los hidruros metálicos, que es -1.
3. El número de oxidación del oxígeno en todos sus compuestos es -2, excepto en los peróxidos que es -1, y en su combinación con el flúor, donde es +2.
4. El estado de oxidación de un ion monoatómico es igual a su carga eléctrica. Así, el número de oxidación del ion Na^+ es +1, el del ion Mg^{2+} es +2, y el de ion Cl^- es igual a -1.
5. El número de oxidación de los metales es positivo; así, el de los alcalinos es +1, y el de los alcalinotérreos es +2.
6. El número de oxidación de los no metales puede ser positivo o negativo. En los compuestos formados por no metales en los que no interviene el oxígeno, el elemento más electronegativo tiene un número de oxidación negativo, con un valor numérico igual al de la carga de su ión negativo más frecuente.
7. La suma algebraica de los números de oxidación de los átomos de un compuesto neutro, multiplicados por los correspondientes subíndices, debe ser cero. En los iones poliatómicos la suma de los números de oxidación debe coincidir con la carga efectiva del ión.

Ejemplos:

- En el H_2SO_4 , asignamos al hidrógeno el número de oxidación +1, y al oxígeno el número de oxidación -2. Para que la molécula sea neutra, el número de oxidación del azufre debe ser +6.
- En el MnO_4^- , asignamos al oxígeno el número de oxidación -2. Al ser un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación del Mn y del O debe ser igual a -1, por tanto el número de oxidación del Mn será +7.

Tanto en el H_2SO_4 como en el MnO_4^- , el valor del número de oxidación coincide con la valencia que utilizan los elementos para formar dichos compuestos, pero no siempre ocurre así.

La valencia de un elemento es la capacidad que tiene dicho elemento para combinarse con otro, mientras que el número de oxidación es una carga ficticia que se asigna a un elemento en un determinado compuesto.

Aunque en la mayoría de los casos, el valor del número de oxidación y la valencia de un elemento coinciden, no siempre ocurre así. Por ejemplo, en los compuestos orgánicos, el carbono siempre actúa con valencia +4, mientras que su número de oxidación varía de unos compuestos a otros. Así:

- En el metano, CH_4 , el número de oxidación del H es +1, y el del C es -4.
- En el yoduro de metilo, CH_3I , el número de oxidación del H es +1, el del I es -1, y el del C es -2.
- En el dicloro metano, CH_2Cl_2 , el número de oxidación del H es +1, el del Cl es -1, y el del C es 0.
- En el tetracloruro de carbono, CCl_4 , el número de oxidación del Cl es -1 y el del C es +4.

4.3.2. Aplicación de los números de oxidación.

Los números de oxidación permiten reconocer de forma rápida si una reacción es de oxidación-reducción o no, y también, identificar las especies que se oxidan y se reducen:

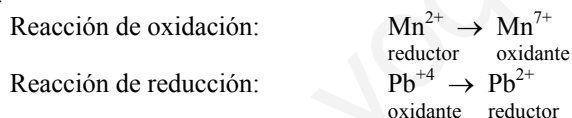
- Una reacción química es redox si hay un cambio en el número de oxidación de algunos elementos implicados en ella; en caso contrario, la reacción no es redox.
- Un elemento es reductor, esto es, se oxida, cuando aumenta su número de oxidación, mientras que, por el contrario, un elemento actúa como oxidante, esto es, se reduce si lo disminuye.

Ejemplo: en la reacción $\text{MnO} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Asignamos a todos los átomos que intervienen en la reacción sus correspondientes números de oxidación:

MnO	PbO ₂	HNO ₃		HMnO ₄	Pb(NO ₃) ₂	H ₂ O
Mn: +2 O: -2	Pb: +4 O: -2	H: +1 N: +5 O: -2	⇌	H: +1 Mn: +7 O: -2	Pb: +2 N: +5 O: -2	H: +1 O: -2

Vemos que sólo cambian su número de oxidación el Mn (de +2 a +7, aumenta, se oxida), y el Pb (de +4 a +2, se reduce). Por lo tanto:

**4.4. AJUSTE DE REACCIONES REDOX.**

Las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en disolución acuosa son difíciles de igualar por procedimientos de tanteo o por métodos de coeficientes matemáticos. Uno de los métodos más utilizados para realizar el ajuste de estas ecuaciones es el *método del ion-electrón*, propuesto por Jette y la Mer en 1927.

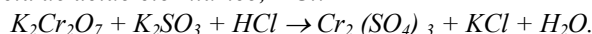
4.4.1. Método del ión-electrón.

Según este método, una reacción redox puede ajustarse realizando los siguientes pasos:

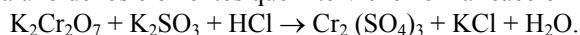
1. Escribimos la ecuación sin ajustar, y asignamos a cada uno de los elementos que intervienen en la reacción su correspondiente número de oxidación.
2. Identificamos las especies que cambian de número de oxidación, y escribimos las semiecuaciones de oxidación y reducción, de manera que aparezcan las especies que realmente intervienen en el proceso, en forma molecular o iónica, y que contengan al elemento cuyo número de oxidación cambia.
3. Ajustamos en cada semirreacción el número de átomos y el número de cargas eléctricas. Para ello, añadimos moléculas de H_2O por cada oxígeno que falte, e iones H^+ por cada hidrógeno; por último, igualamos las cargas, sumando o restando electrones.
4. Igualamos el número de electrones en las dos semiecuaciones, multiplicando cada una de ellas por un número adecuado, de forma que los electrones que cede el reductor y los que gana el oxidante coincidan.

- Sumamos las dos semireacciones para formar la reacción neta, eliminando los electrones, las moléculas de agua y los protones.
- Si la reacción transcurre en medio básico, una vez ajustada la reacción en forma iónica, sumamos en los dos miembros de la ecuación química tantos iones hidroxido, OH⁻, como iones hidrógeno, H⁺, aparezcan, reajustando de nuevo las moléculas de agua.
- Si en la ecuación hay elementos que ni se oxidan ni se reducen (meros espectadores), ajustamos por tanteo.

Ejemplo: Ajusta por el método del ión-electrón, la reacción que tiene lugar entre el dicromato de potasio, K₂Cr₂O₇, y el sulfito de potasio, K₂SO₃, en presencia de ácido clorhídrico, HCl:



- Asignamos a cada uno de los elementos que intervienen en la reacción los correspondientes números de oxidación:

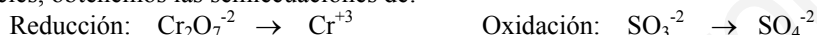


- Los elementos que cambian su número de oxidación son el cromo y el azufre.

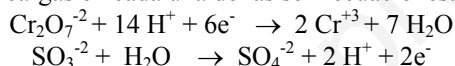
- El Cr pasa de número de oxidación +6, en el K₂Cr₂O₇, a +3 en el Cr₂(SO₄)₃; luego se reduce, puesto que disminuye su número de oxidación.

- El S pasa de +4, en el K₂SO₃, a +6 en el Cr₂(SO₄)₃; luego se oxida, puesto que aumenta su número de oxidación.

Escribimos las semireacciones de oxidación y reducción, teniendo en cuenta que en el primer miembro de la ecuación química, el cromo forma parte de una sal que en disolución acuosa está totalmente disociada en sus correspondientes iones, K⁺ y Cr₂O₇⁻²; luego la especie química que interviene en la semiecuación de reducción es Cr₂O₇⁻². Razonando de igual forma para las demás especies, obtenemos las semiecuaciones de:

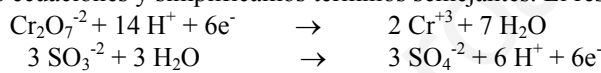


- Igualamos el número de átomos y de cargas en cada una de las semiecuaciones:

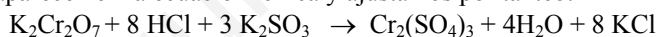


- Multiplicamos la segunda semiecuación por 3, para igualar el número de electrones cedidos y ganados.

- Sumamos las dos ecuaciones y simplificamos términos semejantes. El resultado obtenido es la ecuación en forma iónica:

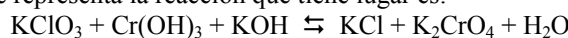


- Añadimos los iones que no aparecen en la ecuación iónica y ajustamos por tanteo:



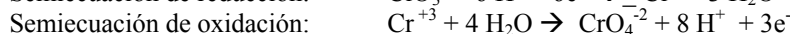
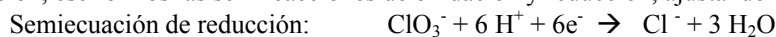
Ejemplo: En medio alcalino de KOH, el clorato de potasio oxida al hidróxido de cromo (III) a cromato. El ion clorato se reduce a ion cloruro. Ajusta la reacción por el método del ion-electrón hasta su forma molecular.

La ecuación química sin ajustar que representa la reacción que tiene lugar es:

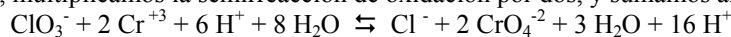


En primer lugar, tenemos que conocer qué elementos cambian su número de oxidación durante el proceso. En este caso, cambian el cloro de +5 a -1, por tanto se reduce, y el cromo, de +3 a +6; luego se oxida.

A continuación, escribimos las semireacciones de oxidación y reducción, ajustando los átomos y las cargas:



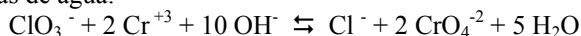
Para hallar la reacción iónica, multiplicamos la semirreacción de oxidación por dos, y sumamos ambas semirreacciones:



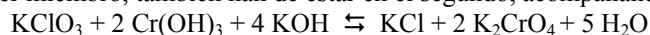
y simplificamos: $ClO_3^- + 2 Cr^{+3} + 5 H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 2 CrO_4^{-2} + 10 H^+$

Como la reacción transcurre en medio básico, sumamos a ambos miembros de la ecuación tantos iones OH⁻ como iones H⁺ hay: $ClO_3^- + 2 Cr^{+3} + 10 OH^- + 5 H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 2 CrO_4^{-2} + 10 H_2O$

Reajustamos de nuevo las moléculas de agua:



Finalmente, repartimos los iones OH⁻ entre el cromo (III), que está en forma de hidróxido, y la potasa, y los iones potasio que aparecen en el primer miembro, también han de estar en el segundo, acompañando al ion cromato y al ion cloruro:

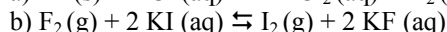
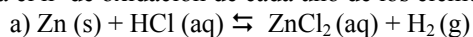


CUESTIONES Y PROBLEMAS 1

1. Indica el número de oxidación de los elementos que intervienen en los siguientes compuestos:

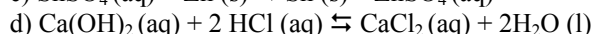
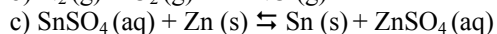
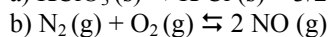
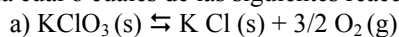


2. Indica el nº de oxidación de cada uno de los elementos que intervienen en las siguientes reacciones químicas:



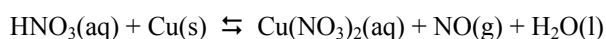
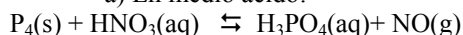
Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción, indicando a su vez la sustancia oxidante y la sustancia reductora.

3. Señala cuál o cuáles de las siguientes reacciones son procesos redox.

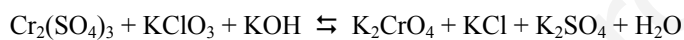


4. Ajusta las siguientes reacciones, aplicando el método del ion-electrón. Indica la especie química reductora, oxidante, oxidada y reducida en cada una de las reacciones:

a) En medio ácido:



b) En medio básico:



5. El hipoclorito de potasio se transforma en cloruro y clorato potásicos, cambiando así a dos estados de oxidación distintos simultáneamente; esto se denomina dismutación. Ajusta dicho proceso mediante el método del ion-electrón.

6. El ácido sulfúrico reacciona con el cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.

a) Ajusta la reacción molecular por el método del ion-electrón

b) ¿Qué masa de sulfato de cobre (II) se puede preparar por la acción de 2,94g de una disolución de ácido sulfúrico del 96% de riqueza y densidad 1,84 g/ml, sobre cobre en exceso? (Sol: 2,3 g CuSO_4)

7. El ácido nítrico concentrado reacciona con carbono produciendo dióxido de nitrógeno y agua:

a) Ajusta la reacción molecular por el método del ion-electrón

b) Calcula el volumen de dióxido de carbono, medido a 25°C y 740 mmHg que se desprenderá cuando reaccione 1 Kg de un carbón mineral que tiene una riqueza en carbono del 60%, con exceso de ácido nítrico.

(Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{litro/mol}\cdot\text{K}$; $C: 12\text{u}$)

(Solución: a) $4 \text{HNO}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ b) $V(\text{CO}_2) = 1259,6 \text{ L}$)

8. El permanganato de potasio, en medio ácido, reacciona con agua oxigenada, y se produce oxígeno y la sal correspondiente de Mn^{+2} . Calcula el volumen de O_2 , medido en condiciones normales, que se puede obtener a partir de la reacción de $1,5 \cdot 10^{-3}$ moles de permanganato de potasio con los mismos moles de agua oxigenada, en medio ácido. (Solución: 0,084 litros de O_2 .)

9. En presencia de ácido sulfúrico, el permanganato de potasio, oxida al ácido oxálico, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, a dióxido de carbono. Iguala la reacción redox por el método del ion-electrón hasta su forma molecular. Indica cuál es agente oxidante y cuál el agente reductor.

(Solución: $3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{MnSO}_4 + 10 \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$)

10. Por acción del dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en medio ácido sulfúrico, el sulfito de sodio, Na_2SO_3 , se oxida a sulfato sódico, Na_2SO_4 . El ion dicromato se reduce a Cr(III). Ajusta la reacción hasta su forma molecular.

(Solución: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$)

4.5. ESTEQUIOMETRÍA REDOX. VALORACIONES.

4.5.1 Estequiometría redox.

Una vez ajustada una reacción redox en su forma molecular, podemos hacer cálculos estequiométricos (cálculo de moles, masas, volúmenes) de la misma forma que hacemos con cualquier reacción química. El ajuste mediante el método del ion-electrón de cualquier reacción de transferencia de electrones, persigue conocer no sólo la ecuación ajustada, sino la determinación de las cantidades en masa y volumen de todas las sustancias participantes en un proceso de este tipo.

Concepto de equivalente gramo de una sustancia (equivalente): En una reacción redox se define así:

“Cantidad de sustancia implicada en un proceso redox que gana o pierde un mol de electrones”.

Definido así, el concepto de equivalente es muy relativo, ya que para una misma sustancia, esta cantidad puede variar, dependiendo de con qué otra sustancia reaccione, y de los productos que forme.

Un ejemplo: en la reacción $2 \text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO}$

Semirreacción de oxidación: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

1 mol de hierro pierde 2 moles de electrones, por lo que 1 equivalente de Fe = $\frac{1}{2}$ mol de Fe.

Semirreacción de reducción: $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$

1 mol de oxígeno gana 4 moles de electrones, por lo que 1 equivalente de $\text{O}_2 = \frac{1}{4}$ mol de O_2 .

Sin embargo, en la reacción $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$

Semirreacción de oxidación: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^-$

1 mol de hierro pierde 3 moles de electrones, por lo que 1 equivalente de Fe = $\frac{1}{3}$ mol de Fe.

Semirreacción de reducción: $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$

1 mol de oxígeno gana 4 moles de electrones, por lo que 1 equivalente de $\text{O}_2 = \frac{1}{4}$ mol de O_2 .

Vemos que, para una misma sustancia, el hierro metálico, el valor de un equivalente gramo varía de una reacción a otra.

En general, se puede calcular el peso equivalente (masa de un equivalente gramo) como $P_{eq} = \frac{M_{molar}}{v}$, con lo que el

número de equivalentes de una sustancia será $n^\circ \text{ equivalentes} = n^\circ \text{ moles} \cdot v$

donde v es el n° de moles de electrones ganados o perdidos por cada mol de la sustancia en la reacción.

Usando el concepto de equivalente, vemos que dos sustancias reaccionan siempre en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente.

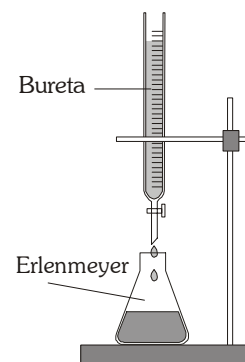
4.5.2 Valoraciones redox.

Al igual que en las reacciones ácido-base, podemos realizar valoraciones entre sustancias oxidantes y reductoras (entre ellas, tengamos en cuenta que el concepto de oxidante-reductor es relativo).

El procedimiento es similar al descrito en las valoraciones ácido-base. En el erlenmeyer se coloca un volumen conocido de la sustancia oxidante (por ejemplo) cuya concentración desconocemos. En la bureta, una disolución de concentración conocida de la sustancia reductora.

Al ir vertiendo poco a poco la disolución de la bureta, la especie reductora irá reduciendo a la oxidante. Se alcanzará el punto de equivalencia cuando toda la sustancia oxidante haya pasado a su forma reducida (y toda la sustancia reductora añadida haya pasado a su forma oxidada).

A partir del punto de equivalencia, ya tendremos un exceso de sustancia reductora, que no podrá oxidarse, pues ya no queda sustancia oxidante en el erlenmeyer.



Punto de equivalencia

En el punto de equivalencia, se cumple que el n° de moles de electrones que cede la sustancia reductora coincide con el n° de moles de electrones que gana la sustancia oxidante.

Para una especie oxidante de concentración M_O , que acepta v_O electrones por cada molécula (o moles de electrones por cada mol de sustancia), y una especie reductora de concentración M_R y que pierde v_R electrones por cada molécula:

$$n^\circ \text{ de moles de electrones que cede la especie reductora} = v_R \cdot M_R \cdot V_R$$

$$n^\circ \text{ de moles de electrones que gana la especie oxidante} = v_O \cdot M_O \cdot V_O$$

$$\text{El punto de equivalencia se alcanzará cuando } v_R \cdot M_R \cdot V_R = v_O \cdot M_O \cdot V_O$$

O lo que es lo mismo $v_R \cdot n^\circ \text{ moles}_R = v_O \cdot n^\circ \text{ moles}_O \rightarrow n^\circ \text{ equivalentes}_R = n^\circ \text{ equivalentes}_O$
Ya que $n^\circ \text{ equivalentes} = v \cdot n^\circ \text{ moles}$

El nº de electrones que se ganan o pierden se calcula en las semirreacciones de oxidación y reducción.

Indicadores redox

Para identificar el punto de equivalencia experimentalmente, necesitamos medir alguna característica apreciable (color, conductividad...) que cambie bruscamente en las proximidades del punto de equivalencia.

Para ello se usan indicadores redox, oxidantes o reductores débiles que se introducen en la disolución en pequeñas concentraciones y cambian significativamente de color al pasar de la forma oxidante a la reductora (y viceversa).

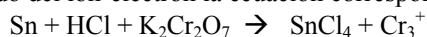
En otras ocasiones es una de las sustancias que intervienen en la reacción la que acusa un cambio de color. Por ejemplo, el permanganato (MnO_4^-), de color violeta intenso, se vuelve incoloro al reducirse a Mn^{+2} .

EJERCICIO RESUELTO: *El estaño metálico, en presencia de ácido clorhídrico, es oxidado por el dicromato de potasio a cloruro de estaño (IV), reduciéndose el dicromato a Cr(III).*

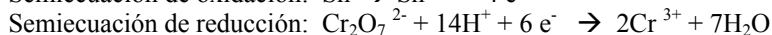
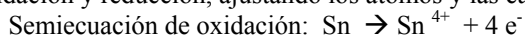
a) *Ajusta, por el método del ion-electrón, la ecuación molecular completa*

b) *Calcula la riqueza en estaño de una aleación si un gramo de la misma, una vez disuelta, se valora, en medio ácido clorhídrico con dicromato de potasio 0,1M, y se gastan 25 ml de éste.*

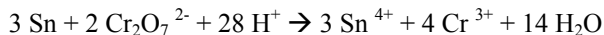
a) En primer lugar, ajustamos por el método del ion-electrón la ecuación correspondiente al proceso redox :



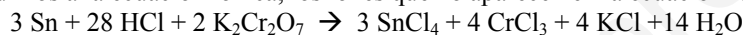
Para ello, identificamos la sustancia que se oxida y la que se reduce. Y a continuación, escribimos las semireacciones de oxidación y reducción, ajustando los átomos y las cargas:



Ajustamos el número de cargas, multiplicando la semiecuación de oxidación por 3 y la de reducción por dos, y sumamos ambas semiecuaciones:



Por último, añadimos a la ecuación iónica, los iones que no aparecen en la ecuación iónica, y ajustamos por tanteo:



b) A partir de los 25 mL de dicromato de potasio 0,1M gastados en la valoración, calculamos los gramos de Sn presentes en la aleación, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot (0,1 \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / 1 \text{ L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot (3 \text{ moles Sn} / 2 \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot (119 \text{ g} / 1 \text{ mol Sn}) = 0,446 \text{ g de Sn}$$

Por tanto, el porcentaje de estaño en la muestra es:

$$(0,446 \text{ g Sn} / 1 \text{ g aleación}) \cdot 100 = 44,6\%$$

EJERCICIOS PROPUESTOS:

11.- En una valoración, 31'25 mL de una disolución 0'1 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17'38 mL de una disolución de KMnO_4 de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a CO_2 y el permanganato a Mn^{2+} .

a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.

b) Calcule la concentración de la disolución de KMnO_4 . (Sol: 0,072 M)

Datos: Masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55.

12. El dicromato de potasio en ácido sulfúrico oxida los yoduros a yodo, reduciéndose él mismo a Cr^{+3} .

a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.

b) Calcule la concentración molar de una disolución de KI tal que 50 mL de disolución necesitaron 44,5 mL de disolución 0,213 M de dicromato potásico para oxidarse completamente. (Sol: 1,14 mol/L)

13. En disolución ácida, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reduce a Cr^{+3} oxidando el Br^- a Br_2 .

a) Ajustar la ecuación, escribiendo las semirreacciones correspondientes.

b) ¿Qué cantidad de Br_2 se obtendrá de la reducción completa de 150 cm^3 de una disolución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,5 M?

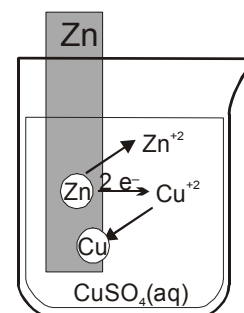
(Sol: 35,95 g Br_2)

4.6. PILAS ELECTROQUÍMICAS

Las reacciones de oxidación-reducción implican una transferencia de electrones. Dado que la corriente eléctrica está constituida por un flujo de electrones, ¿se podrían utilizar estas reacciones para generar energía eléctrica?

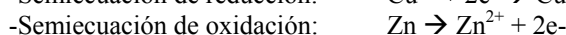
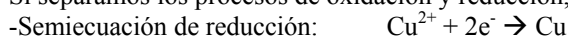
Un ejemplo de reacción redox es la que tiene lugar cuando introducimos una lámina de Zn en una disolución acuosa de sulfato de cobre, CuSO_4 , de color azul. Al colocar la lámina dentro de la disolución, se observa que ésta pierde gradualmente su color azul, mientras que, simultáneamente, la lámina de zinc poco a poco se disuelve, y se deposita en ella una capa esponjosa de color pardo-rojizo, a la vez que la temperatura de la disolución aumenta. ¿Qué ecuación crees que representa la reacción que tiene lugar?

El sulfato de cobre responsable del color azul de la disolución desaparece a medida que la reacción transcurre, mientras que el cobre metálico (sustancia esponjosa de color rojizo) se deposita sobre la lámina de zinc. A su vez, la lámina de zinc se disuelve gradualmente, formando iones incoloros Zn^{2+} , que sustituyen en la disolución a los iones coloreados de Cu^{2+} , que se transforman en cobre metálico.



La reacción espontánea que ha tenido lugar, puede expresarse mediante la ecuación: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

Si separamos los procesos de oxidación y reducción, las semirreacciones correspondientes son:



Los electrones que pierde el zinc, no abandonan su lámina, sino que en ella se incorporan a los iones Cu^{2+} que, atraídos por la carga negativa, chocan con la lámina de zinc, quedando depositados en ella, teniendo lugar una reacción de oxidación-reducción. ¿Podríamos aprovechar este intercambio de electrones para producir una corriente eléctrica?

Para conseguirlo, debemos separar físicamente ambas semirreacciones, hacer que transcurran en recipientes diferentes. Los electrones pasarían del reductor (Zn) al oxidante (Cu^{2+}) a través de un conductor (un cable), pudiendo encender una bombilla, hacer funcionar un motor, etc. Habremos convertido nuestra redacción redox en un generador eléctrico (una pila). Se denomina *pila electroquímica* o *celda galvánica*.

4.6.1 Esquema de una pila electroquímica:

Ánodo: - Compartimento en el que se produce la semirreacción de oxidación. Reductor \rightarrow oxidante + e^-
 - Los electrones desprendidos son recogidos por el electrodo y salen del ánodo a través del cable. Por tanto, el ánodo es el polo negativo de la pila.

Cátodo: - Compartimento en el que se produce la semirreacción de reducción. Oxidante + $\text{e}^- \rightarrow$ reductor
 - Los electrones que provienen del ánodo llegan por el electrodo y reducen a la sustancia oxidante. Por tanto, el cátodo es el polo positivo de la pila.

Electrodos:

-Cuando en la reacción del ánodo o del cátodo intervienen sustancias en estado metálico (Zn, Cu, Al...), la misma sustancia se usa como electrodo.

-Si tanto la forma reductora como la oxidante son iones en disolución, o gases, se usa un electrodo de un material inerte, que no intervenga en la reacción (Pt, grafito), y que sirva de superficie de intercambio de electrones entre los iones

Puente salino:

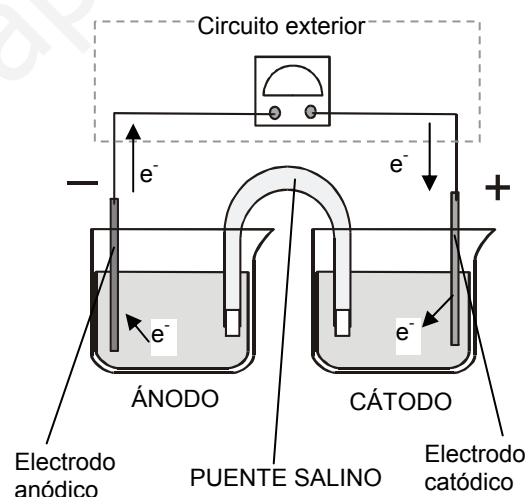
En el ánodo, al producirse la oxidación, se pierden electrones, con lo que el compartimento se irá cargando positivamente. Esto hará que la reacción (y la corriente) se interrumpa en muy poco tiempo. Algo parecido sucede en el cátodo al ganar electrones y cargarse negativamente. Para mantener ambas reacciones en la pila, hay que compensar estas variaciones de carga. Esto se consigue conectando ambos compartimentos mediante el puente salino.

Consiste en un tercer compartimento que contiene una disolución inerte (con iones que no intervengan en la reacción redox) y que se conecta al cátodo y al ánodo, separados por membranas semipermeables, que permiten el paso de iones.

Desde el puente salino pasan aniones hasta el ánodo, para compensar el exceso de carga positiva, y cationes hasta el cátodo, compensando el exceso de carga negativa.

Representación de una pila:

Una pila electroquímica se representa por la reacción redox que ocurre, colocando por orden la semirreacción del ánodo (oxidación) y luego la del cátodo (reducción), separados por el puente salino (representado por ||).



- En aquellas sustancias que estén en disolución, se indicará entre paréntesis su concentración molar.
- En sustancias gaseosas, se indicará la presión.
- Si alguno se usa un electrodo inerte (Pt, grafito), se indicará.

4.6.2 Pila Daniell

La PILA DANIELL usa la reacción $\text{Zn} + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cu}$

- El **ánodo** contiene una disolución de Zn^{+2} (por ejemplo, ZnSO_4), y un electrodo de Zn.

Se producirá la semirreacción $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$

Los átomos de Zn del electrodo pierden electrones, que pasan al cable. Los iones Zn^{+2} se liberan en la disolución. La masa del electrodo de cinc disminuye.

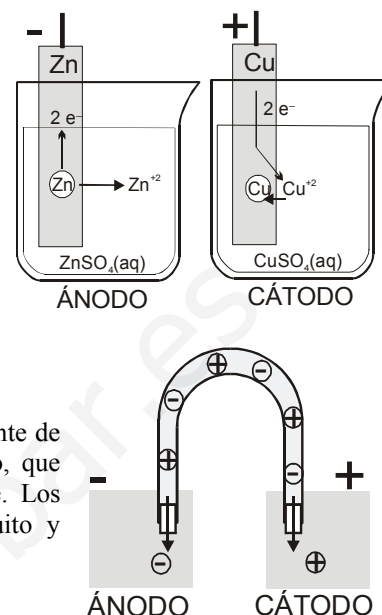
- El **cátodo** contiene una disolución de Cu^{+2} (por ejemplo, CuSO_4), y un electrodo de Cu.

Se producirá la semirreacción $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Los electrones que llegan por el electrodo pasan a los iones Cu^{+2} que chocan con electrodo, transformándose en cobre metálico, que se incorpora a la placa. Su masa aumenta. La concentración de Cu^{+2} en el compartimento disminuye.

- El puente salino consiste en un tubo en U que contiene una disolución inerte (normalmente de KCl , o KNO_3), con sus extremos tapados por dos trozos de algodón o lana de vidrio, que permiten el paso de iones, pero impiden que las disoluciones se mezclen rápidamente. Los aniones (Cl^- , NO_3^-) pasan al ánodo, y los cationes K^+ al cátodo, cerrando el circuito y compensando las variaciones de carga eléctrica.

La pila Daniell se representará $\text{Zn (s)} | \text{Zn}^{+2} (\text{aq}) || \text{Cu}^{+2} (\text{aq}) | \text{Cu (s)}$



La reacción puede interrumpirse y volver a ponerse en marcha acoplado un interruptor al cable, permitiendo o impidiendo el paso de electrones del cátodo al ánodo.

La reacción finalizará cuando se agote alguna de las sustancias que intervienen en la reacción (oxidante, reductor, electrolito del puente salino), O CUANDO LA REACCIÓN LLEGUE AL EQUILIBRIO.

4.6.3 Estudio eléctrico de la pila

La reacción redox que ocurre en la pila es exotérmica. La energía es desprendida en forma de energía eléctrica (de los electrones que se mueven por el circuito). Los electrones poseen mayor energía en el ánodo, y van perdiendo energía en el circuito (de diversas formas: luz, calor, movimiento...) hasta llegar al cátodo.

Si conectamos un voltímetro entre ambos electrodos, mediremos una diferencia de potencial (voltaje, ΔV), que dependerá de la reacción que tengamos en la pila.

El voltaje o fuerza electromotriz ($\Delta V = \varepsilon$) de la pila nos indica la cantidad de energía (W) que la pila aporta a los electrones por unidad de carga (por cada culombio que pase del ánodo al cátodo). Podemos calcular la energía aportada

$$\varepsilon = \frac{W}{q} \rightarrow W = q \cdot \varepsilon \quad \text{Unidad de } \varepsilon : \text{ voltio (V)} = \frac{J}{C}$$

Si sabemos el nº de moles de electrones que se intercambian, podemos calcular la carga como

$$q = n \cdot F \quad n: \text{ nº de moles de electrones}$$

$$F \text{ (Faraday): carga de un mol de electrones} = 1 \text{ mol } e^- \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} e^-}{1 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{1 e^-} = 96352 \text{ C} \approx 96500 \text{ C}$$

La intensidad de corriente (I , medida con un amperímetro) nos permite calcular la cantidad de carga que circula durante el tiempo que lleve funcionando la pila.

$$I = \frac{q}{\Delta t} \rightarrow q = I \cdot \Delta t \quad \text{Unidad de } I : \text{ amperio} = \frac{C}{s}$$

4.7. ESPONTANEIDAD DE LA REACCIÓN REDOX. POTENCIALES DE REDUCCIÓN.

4.7.1 Espontaneidad de una reacción redox

Podemos deducir la espontaneidad de una determinada reacción redox midiendo la fuerza electromotriz generada en la pila.

La energía libre de Gibbs, en este caso, coincide con la energía desprendida en la reacción.

$$\Delta G = -W = -q \cdot \varepsilon \rightarrow \Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon$$

Una reacción redox será

espontánea (irreversible) cuando	$\Delta G < 0$	$\rightarrow \varepsilon > 0$
espontánea (en equilibrio) cuando	$\Delta G = 0$	$\rightarrow \varepsilon = 0$
no espontánea cuando	$\Delta G > 0$	$\rightarrow \varepsilon < 0$

Tenemos entonces un criterio de espontaneidad. La reacción será espontánea y transcurrirá irreversiblemente mientras el potencial ε de la pila sea positivo. Cuando ε se anule, la reacción llega al equilibrio, y la pila se agota (no circula corriente por el circuito).

Si el potencial de la pila es negativo, la reacción no ocurrirá, pero sí a la inversa.

4.7.2 Potenciales normales de reducción

La fuerza electromotriz de una pila se calcula como la diferencia de los potenciales de los electrodos: cátodo (polo +) y ánodo (polo -).

$$\varepsilon = E(\text{red})_{\text{cátodo}} - E(\text{red})_{\text{ánodo}}$$

A partir de ahora usaremos las condiciones estándar (25°C, 1 atm y concentración 1 M). Así, el potencial estándar de la pila es:

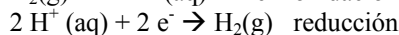
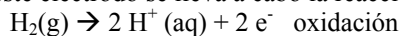
$$\varepsilon^\circ = E^\circ(\text{red})_{\text{cátodo}} - E^\circ(\text{red})_{\text{ánodo}} \quad \text{o} \quad \varepsilon^\circ = E^\circ(\text{cátodo}) + E^\circ(\text{ánodo})$$

Pero el potencial de un electrodo no se conoce de manera absoluta. Sólo puede calcularse con referencia a otro electrodo, construyendo una pila. Por lo tanto, debemos establecer un electrodo de referencia, para comparar su potencial con el electrodo que queramos medir, construyendo una pila con ellos.

Electrodo estándar de hidrógeno:

Se ha escogido como referencia el llamado electrodo estándar o normal de hidrógeno (EEH). Consiste en un electrodo de platino en el que burbujea hidrógeno gaseoso H_2 , a una presión de 1 atm, y una disolución a 25°C de H^+ 1 M (obtenida disolviendo un ácido fuerte).

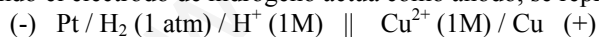
En este electrodo se lleva a cabo la reacción redox entre H_2 y H^+



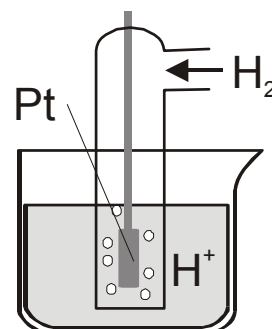
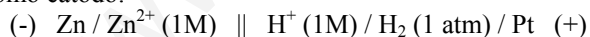
A este electrodo de referencia se le asigna un potencial de 0 V. $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$

Por convenio, se ha escogido usar este electrodo como ánodo de referencia. El electrodo que queramos medir actuará como cátodo, y mediremos su reacción de reducción. Por tanto, el potencial medido se denomina *potencial normal o estándar de reducción*.

Cuando el electrodo de hidrógeno actúa como ánodo, se representa.



Y como cátodo:



Medida del potencial estándar de reducción de un electrodo (E°)

E° se mide construyendo una pila galvánica entre el electrodo (considerado como cátodo, +) y el electrodo normal de hidrógeno (considerando como ánodo, -). El potencial de la pila medido con un voltímetro será

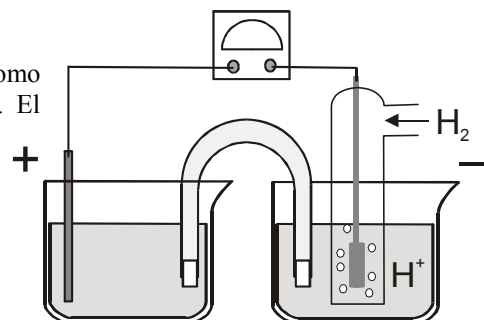
$$\varepsilon^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = E^\circ_{\text{electrodo}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{electrodo}} - 0$$

El potencial de reducción del electrodo será igual al potencial de la pila.

De este modo se establece la escala de potenciales de reducción (anexo I)

Si una semirreacción de electrodo que estudiamos tiene un potencial de reducción:

-Positivo: Al formar una pila con el electrodo normal de hidrógeno como ánodo, la reacción será espontánea. El electrodo que estudiamos hará de cátodo, produciéndose la reducción, y oxidando al hidrógeno $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$. El electrodo tendrá un mayor poder oxidante que el de hidrógeno. Será menos reductor.



-Negativo: Al formar una pila con el electrodo normal de hidrógeno como ánodo, la reacción no será espontánea. Si lo será la reacción inversa (de oxidación). El electrodo que estudiamos hará de ánodo, reduciendo a los protones del electrodo de hidrógeno $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$. El electrodo será menos oxidante que el de hidrógeno. Será, por tanto, más reductor.

Si formamos una pila con dos electrodos cualquiera, uno de ellos ejercerá de ánodo, perdiendo electrones que pasan al circuito (oxidación), y el otro será el cátodo, aceptando los electrones (reducción). Aquel electrodo que tenga mayor poder oxidante (mayor potencial de reducción), será el que se reduzca. Como consecuencias:

-El potencial de reducción mide el poder oxidante de un electrodo. Un mayor potencial reductor significa un mayor poder oxidante (más tendencia a reducirse)

-Siempre, al formar una pila, aquel electrodo con mayor potencial de reducción hará de cátodo, ya que tiene más tendencia a aceptar los electrones.

Potencial de oxidación

Del mismo modo que estudiamos el potencial de reducción de un par redox, podemos establecer el **potencial de oxidación**: será igual en valor, pero con signo contrario, ya que la reacción de oxidación iría en sentido contrario a la de reducción.

$$E^0_{\text{oxidación}} = -E^0_{\text{reducción}} \quad \rightarrow \quad E^0_{(\text{reductor/oxidante})} = -E^0_{(\text{oxidante/reductor})}$$

La tabla de potencial de oxidación sería igual que la de reducción, pero con signos opuestos. Es poco utilizada.

Ejercicio resuelto:

Dada la pila: $\text{Pb} / \text{Pb}^{2+} (1\text{M}) // \text{H}^+ (1\text{M}) / \text{H}_2 (1\text{ atm}) / \text{Pt}$; $E^0_{\text{pila}} = 0,13\text{ V}$ indica:

a) La reacción que tiene lugar en cada compartimento y reacción global

b) El potencial normal de reducción correspondiente a la semirreacción: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$

a) Por convenio, una pila se representa de la siguiente manera:

electrodo (-) (ánodo) / disolución anódica // disolución catódica / electrodo (+) (cátodo)
compartimento anódico puente salino compartimento catódico.

Luego en la pila problema, la oxidación del Pb metálico se produce en el ánodo: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

y la reducción del ion H^+ en el cátodo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

La reacción global que se produce en la pila será la suma de las dos semiecuaciones: $\text{Pb} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2$

b) El potencial de la pila es 0,13 V:

$$\mathcal{E}^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,13\text{ V}$$

Como, por convenio, el potencial del electrodo normal de hidrógeno vale cero, se cumple que:

$$\mathcal{E}^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} \rightarrow 0,13\text{ V} = 0 - E^0_{\text{ánodo}}$$

Por tanto, el potencial normal de reducción del Pb^{2+} para dar Pb metálico es:

$$E^0_{\text{ánodo}} = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13\text{ V}$$

Ejercicio resuelto:

Dados los siguientes potenciales normales: $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,13\text{ V}$ y $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,79\text{ V}$, indica cómo elaborarías con ellos una pila, y cuál sería su nomenclatura y su potencial en condiciones normales.

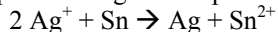
Una pila galvánica está constituida por dos compartimentos unidos por un puente salino. En cada compartimento existe un electrodo (generalmente metálico) sumergido en una disolución salina. Ambos electrodos se unen mediante un circuito externo a un voltímetro.

Como el potencial del par Ag^+/Ag es mayor que el del par Sn^{2+}/Sn , el primero actúa como cátodo y el segundo como ánodo.

Semiecuación de reducción: $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Semiecuación de oxidación: $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Por tanto, la ecuación que representa la reacción que tiene lugar en la pila de forma espontánea será:



y el potencial de la pila valdrá: $\mathcal{E}^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,79\text{ V} - (-0,13\text{ V}) = 0,92\text{ V}$

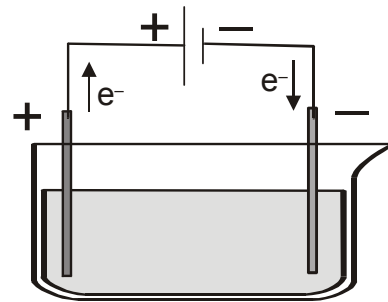
De acuerdo con ello, la nomenclatura de la pila es: $(-) \text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (1\text{M}) \parallel \text{Ag}^+ (1\text{M}) / \text{Ag} (+)$

4.8 ELECTRÓLISIS. CUBAS ELECTROLÍTICAS.

4.8.1 Concepto de electrólisis.

El proceso de electrólisis es el inverso al que ocurre en una pila galvánica. Si en la pila generamos corriente eléctrica a partir de una reacción redox espontánea, en la electrólisis forzamos una reacción que no es espontánea aplicando corriente eléctrica.

Si colocamos un par de electrodos en una cuba que contenga una disolución de una sal y los conectamos, mediante un conductor metálico, a una fuente de corriente continua, por ejemplo una pila, se observa en un amperímetro colocado entre ellos, la circulación de la corriente eléctrica. Los iones positivos de la disolución se mueven hacia el electrodo negativo, cátodo, y los iones negativos hacia el positivo, ánodo. Al llegar a los electrodos, los iones pueden ganar o perder electrones y transformarse en átomos neutros o moléculas.



Si introducimos en una celda que contiene cloruro de sodio disuelto en agua, dos electrodos inertes (generalmente grafito), que no reaccionan químicamente con los iones Na^+ y Cl^- , ocurre lo siguiente:

Los iones Na^+ son atraídos hacia el electrodo negativo (cátodo), donde ganan un electrón y se convierten en átomos de sodio metálico, Na. Por tanto se reducen, según el proceso: $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$

Los iones Cl^- son atraídos por el electrodo positivo (ánodo), donde se descargan y se transforman en átomos de cloro, Cl, que a su vez forman moléculas de cloro, Cl_2 (g), por lo tanto se oxidan, según $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$

Ambos procesos ocurren simultáneamente, ya que una reducción no puede ocurrir sin que al mismo tiempo se realice una oxidación.

Sin embargo, la reacción global $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}_2$ (g) no es espontánea. Comparando los potenciales de reducción



El cloro tiene mayor tendencia a reducirse (mayor poder oxidante), por lo que la reacción espontánea sería la inversa (oxidación del cobre y reducción de Cl^-).

Para que la reacción que estudiamos tenga lugar, hay que forzar el movimiento de los electrones en sentido inverso al que sería natural. Esa es la función del generador (pila), transportar los electrones desde el ánodo al cátodo. Este proceso consume energía.

Como consecuencia, los polos de una celda electrolítica están situados al revés que en una pila.

-Al ánodo le corresponde ahora signo + (conectado al polo + de la pila)

-Al cátodo le corresponde ahora signo - (conectado al polo - de la pila)

No olvidemos que, tanto en las pilas galvánicas como en las electrolíticas:

a) Designamos con el nombre de ánodo al electrodo en el que se produce la oxidación, y como cátodo al electrodo en el que tiene lugar la reducción.

b) Los aniones se desplazan hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

Cálculo del potencial necesario:

El potencial mínimo necesario se calcula a partir del potencial estándar de la reacción de electrólisis. En el ejemplo, la reacción $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}_2$ (g), y la pila formada Cl^- (aq) / Cl_2 (g) || Na^+ (aq) / Na, tiene un potencial

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -4,07 \text{ V} \quad (\text{como hemos visto, no es espontánea})$$

Para forzar esta reacción, el generador debe superar esos 4,07 V en contra, por lo que el potencial de la pila exterior debe ser como mínimo de 4,07 V.

Comparación entre una pila galvánica y una cuba electrolítica:

- En una pila galvánica se transforma energía química en eléctrica; esto es, una reacción de óxido-reducción espontánea es capaz de ceder una corriente eléctrica a través de un hilo conductor. En una pila electrolítica ocurre al contrario; se transforma energía eléctrica en energía química, produciéndose una reacción de óxido-reducción no espontánea.

4.8.2 Leyes de Faraday

En 1832, tras efectuar múltiples experiencias, Michael Faraday estableció las leyes que rigen la electrólisis, o leyes de Faraday, que relacionan la cantidad de sustancia depositada en los electrodos y la cantidad de electricidad que se hace pasar a través de la disolución.

- Primera ley: La masa de sustancia que se deposita en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de corriente eléctrica que se hace pasar a través de la disolución.

- Segunda ley: Las masas de las distintas sustancias, depositadas al pasar por disoluciones de electrolitos diferentes la misma cantidad de corriente eléctrica, son directamente proporcionales a sus equivalentes químicos.

Faraday también demostró que para que se deposite un equivalente químico de cualquier sustancia, es necesario que pasen a través de la disolución 96.500 culombios (1 Faraday). A la luz del conocimiento actual de la naturaleza de la materia, es fácil deducir que el número de moles de una sustancia que se oxida o que se reduce en un electrodo, está relacionada con la estequiometría de la reacción que ocurre en él. Así, para que se deposite en el cátodo un mol de átomos de sodio, se necesita un mol de electrones (cuya carga es aproximadamente 96500 C, como ya hemos visto anteriormente).

$$m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{P_{at} \cdot I \cdot t}{96500 \cdot \nu}$$

Donde:

- m ≡ masa depositada (g); P_{eq} ≡ peso equivalente; I ≡ Intensidad de corriente (A); t ≡ tiempo (s)
- m ≡ masa depositada (g); P_{eq} ≡ peso equivalente; I ≡ Intensidad de corriente (A); t ≡ tiempo (s); ν ≡ número de electrones transferidos.

Ejemplo resuelto:

Por una cuba electrolítica que contiene cloruro de cobre(II) fundido, circula una corriente eléctrica de 3 A durante 45 minutos. Calcule:

a) La masa de cobre que se deposita.

Al fundir cloruro de cobre (II), CuCl_2 , se disocia en sus iones Cu^{+2} y Cl^- . Al pasar la corriente eléctrica, los cationes Cu^{+2} se reducen a cobre metálico, que se deposita en el cátodo. $\text{Cu}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu (s)}$

Por otra parte, los aniones cloruro Cl^- se oxidan a cloro molecular, gaseoso, que se desprende. $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 e^-$.

Para calcular la masa de cobre que se deposita, aplicamos las leyes de Faraday. El nº de moles de Cu depositados es proporcional al nº de moles de electrones que aporta la corriente.

La estequiometría de la semirreacción nos indica que por cada mol de Cu depositado son necesarios 2 moles de electrones.

La intensidad de corriente ($3 \text{ A} = 3 \text{ C/s}$) nos permite calcular la cantidad de carga que circula en los 45 minutos.

$$45 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{3 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 2,67 \text{ g Cu}$$

b) El volumen de cloro que se desprende, medido en condiciones normales.

Los aniones cloruro Cl^- se oxidan a cloro molecular gaseoso, que se desprende. $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 e^-$.

La estequiometría de esta semirreacción nos indica que por cada mol de cloro gas que se desprende, se ceden dos moles de electrones. De la misma forma que hemos hecho anteriormente:

$$45 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{3 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{22,4 \text{ L c.n.}}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0,94 \text{ L Cl}_2$$

Ejemplo resuelto:

Una corriente de 5,00 A que circula durante 30 minutos, deposita 3,048 g de cinc en el cátodo. Calcula la masa equivalente del cinc.

En el cátodo de la cuba electrolítica se produce la reacción de reducción (ganancia de electrones). La reacción que se producirá será $\text{Zn}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn (s)}$.

Sabemos que, por las leyes de Faraday, cada mol de electrones (cada 96500 C) que circula por la cuba electrolítica, deposita un equivalente químico de la sustancia.

$$\text{Carga que circula: } 30 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} = 0,093 \text{ mol } e^-$$

Por tanto, se depositan 0,093 equivalentes de Zn. Si el problema nos dice que esa cantidad equivale a 3,048 g Zn, un equivalente de Zn será $1 \text{ equ Zn} \cdot \frac{3,048 \text{ g Zn}}{0,093 \text{ equ Zn}} = 32,77 \text{ g Zn}$

Solución: masa equivalente de Zn: 32,77 g. (= $\text{Mat} / 2$, ya que el Zn gana 2 electrones al reducirse)

EJERCICIOS PROPUESTOS:

15. Dados los potenciales de reducción $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$, y $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$

a) Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que pueden formar.

b) Calcule la fuerza electromotriz de la misma. (Sol: $\mathcal{E}^0 = 0,63\text{V}$)

c) Indique qué electrodo actúa como cátodo y cuál como ánodo.

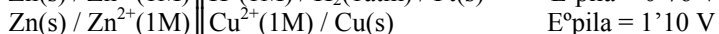
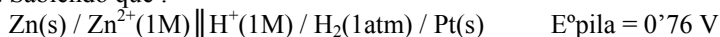
16. Repetir el ejercicio anterior con:

a) Cinc y plata (Sol: $\mathcal{E}^0 = 0,63\text{V}$); b) Cobre e hidrógeno (Sol: $\mathcal{E}^0 = 1,56\text{V}$); c) Cobre y plomo (Sol: $\mathcal{E}^0 = 0,47\text{V}$)

Datos: $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$

17. Se construye una pila, en condiciones estándar, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio.
 a) Indique razonadamente cuál es el cátodo y cuál el ánodo. b) Calcule la f.e.m de la pila. (Sol: $\mathcal{E}^0 = 2V$)
 Datos: Potenciales estándar de reducción: $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,34 \text{ V}$; $\text{Al}^{3+} / \text{Al} = -1,65 \text{ V}$.

18. Sabiendo que :



Calcule los siguientes potenciales estándar de reducción: a) $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$. (Sol: $-0,76V$) b) $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$. (Sol: $0,34V$)

EJERCICIOS DE SELECTIVIDAD TEMA 6: REACCIONES REDOX

CUESTIONES

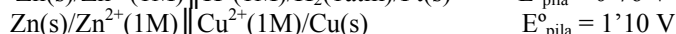
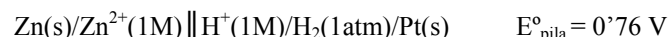
a) Concepto de oxidación-reducción (ajuste por el método del ión-electrón. (Datos: masas atómicas)

- 1.- Dadas las siguientes reacciones (sin ajustar): $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 Razone: **a)** Si son de oxidación-reducción. **b)** ¿Qué especies se oxidan y qué especies se reducen?
- 2.- **a)** Indique los números de oxidación del nitrógeno en las siguientes moléculas: N_2 ; NO ; N_2O ; N_2O_4 .
b) Escriba la semirreacción de reducción del HNO_3 a NO .
- 3.- Dadas las siguientes reacciones: $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$; $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
a) Justifique si todas son de oxidación-reducción. **b)** Identifique el agente oxidante y el reductor donde proceda.
- 4.- La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 Indique, razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
a) El Cl^- es el agente reductor. **b)** El MnO_4^- experimenta una oxidación.
c) En la reacción, debidamente ajustada, se forman también 4 moles de H_2O por cada mol de MnO_4^- .
- 5.- Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes transformaciones es una reacción de oxidación-reducción, identificando, en su caso, el agente oxidante y el reductor: **a)** $2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2$ **b)** $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
c) $2 \text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Br}_2$
- 6.- Dada la reacción: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu(NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
a) El Cu acepta electrones experimentando, por tanto, una reducción.
b) El número de oxidación del nitrógeno en el ácido nítrico es +5.
c) El ácido nítrico es el reductor y el cobre el oxidante.
- 7.- Razone si los enunciados siguientes, relativos a una reacción redox, son verdaderos o falsos: (**Selectividad 2006**)
a) Un elemento se reduce cuando pierde electrones. **b)** Una especie química se oxida al mismo tiempo que otra se reduce.
c) En una pila, la oxidación tiene lugar en el electrodo negativo.
- 8.- Para la reacción: $\text{HNO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: (**Selectividad 2006**)
a) El número de oxidación del oxígeno pasa de -2 a 0. **b)** El carbono se oxida a CO_2 **c)** El HNO_3 se reduce a NO
- 9.- Cuando el I_2 reacciona con gas hidrógeno, se transforma en yoduro de hidrógeno: (**Selectividad 2007**)
a) Escriba el proceso que tiene lugar, estableciendo las correspondientes semirreacciones redox.
b) Identifique, razonando la respuesta, la especie oxidante y la especie reductora.
c) ¿Cuántos electrones se transfieren para obtener un mol de yoduro de hidrógeno según el proceso redox indicado? Razone la respuesta.
- 10.- La siguiente reacción transcurre en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (**Selectividad 2008**)
a) Razone qué especie se oxida y cuál se reduce. **b)** Indique cuál es el oxidante y cuál el reductor, justificando la respuesta.
c) Ajuste la reacción iónica.
- 11.- El ácido nítrico reacciona con el cobre generando nitrato de cobre (II), monóxido de nitrógeno (NO) y agua.
 (**Selectividad 2008**) **a)** Escriba la ecuación iónica del proceso.
b) Asigne los números de oxidación y explique qué sustancia se oxida y cuál se reduce.
c) Determine la ecuación molecular y ajústela mediante el método del ion-electrón.

b) Estequiometría Redox. Valoraciones.

c) Pilas Electroquímicas.

1.- Sabiendo que:



Calcule los siguientes potenciales estándar de reducción: **a)** $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$. **b)** $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$.

2.- Se construye una pila, en condiciones estándar, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio.

a) Indique razonadamente cuál es el cátodo y cuál el ánodo. **b)** Calcule la f.e.m de la pila.

Datos: Potenciales estándar de reducción: $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,34 \text{ V}$; $\text{Al}^{3+} / \text{Al} = -1,65 \text{ V}$

3.- Dados los potenciales normales de reducción $E^\circ(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

a) Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se puede formar.

b) Calcule la fuerza electromotriz de la misma. **c)** Indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.

4.- Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) Todas las reacciones de combustión son procesos redox.

b) El agente oxidante es la especie que dona electrones en un proceso redox.

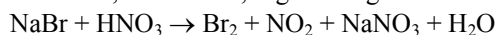
- c) El ánodo, en una pila, es el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación.
- 5.- A partir de los valores de potenciales normales de reducción siguientes: $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$; $(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$; $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$, indique, razonando la respuesta:
- Si el cloro puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} .
 - Si el yodo puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} .
- 6.- Una pila electroquímica se representa por: $\text{Mg} | \text{Mg}^{+2} (1\text{M}) || \text{Sn}^{+2} (1\text{M}) | \text{Sn}$.
- Dibuje un esquema de la misma indicando el electrodo que hace de ánodo y el que hace de cátodo.
 - Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila. c) Indique el sentido del movimiento de los electrones por el circuito exterior.
- 7.- La notación de una pila electroquímica es: $\text{Mg} | \text{Mg}^{+2} (1\text{M}) || \text{Ag}^+ (1\text{M}) | \text{Ag}$
- Calcule el potencial estándar de la pila. b) Escriba y ajuste la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila.
 - Indique la polaridad de los electrodos.
Datos: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$
- 8.- Se dispone de una pila con dos electrodos de Cu y Ag sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones, Cu^{2+} y Ag^+ . Conteste sobre la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
- El electrodo de plata es el cátodo y el de cobre el ánodo. b) El potencial de la pila es 0,46 V.
 - En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.
Datos: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.
- 9.- a) ¿Tiene el Zn^{2+} capacidad para oxidar el Br^- a Br_2 en condiciones estándar? Razone la respuesta.
Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$.
- b) Escriba, según el convenio establecido, la notación simbólica de la pila que se puede formar con los siguientes electrodos: Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$); Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$).
- 10.- Cuando se introduce una lámina de aluminio en una disolución de nitrato de cobre (II), se deposita cobre sobre la lámina de aluminio y aparecen iones Al^{3+} en la disolución. (Selectividad 2006)
- Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar.
 - Escriba la reacción redox global indicando el agente oxidante y el reductor.
 - ¿Por qué la reacción es espontánea?
Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$.
- 11.- Se dispone de una pila formada por un electrodo de cinc y otro de plata sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones, Zn^{2+} y Ag^+ . Razone la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: (Selectividad 2007)
- La plata es el cátodo y el cinc el ánodo. b) El potencial de la pila es 0,04 V.
 - En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.
Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.
- 12.- a) El proceso global de una reacción redox es: (Selectividad 2007)
- $$\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$
- Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción de este proceso, indicando el agente oxidante y el agente reductor.
- El potencial de reducción estándar del Mg^{2+}/Mg es $-2,34 \text{ V}$. Razone cuál será el electrodo que actúa como ánodo y cuál como cátodo cuando se construye una pila con el electrodo de magnesio y un electrodo normal de hidrógeno.
- 13.- Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$: (Selectividad 2008)
- ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir?
 - Escriba la notación de esa pila y las reacciones que tienen lugar.

d) Electrolisis. Cubas electrolíticas (Faraday)

PROBLEMAS

- Concepto de oxidación-reducción (ajuste por el método del ión-electrón. (Datos: masas atómicas))
- 1.- El KMnO_4 , en medio ácido sulfúrico, reacciona con el H_2O_2 para dar MnSO_4 , O_2 , H_2O y K_2SO_4 .
- Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.
 - ¿Qué volumen de O_2 medido a 1520 mm de mercurio y 125 °C se obtiene a partir de 100 g de KMnO_4 ?
- 2.- En medio ácido sulfúrico, el permanganato de potasio reacciona con Fe (II) según:
- $$\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
 - Calcule el número de moles de sulfato de hierro (III) que se obtienen cuando reaccionan 79 g de KMnO_4 con la cantidad necesaria de Fe (II).
- 3.- Dada la reacción: $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Ajuste la reacción anterior por el método del ion-electrón.
 - Calcule los mL de disolución 0,5 M de KMnO_4 necesarios para que reaccionen completamente con 2,4 g de FeSO_4 .
- 4.- El óxido nítrico (NO) se prepara según la reacción: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.
 - Calcule la masa de cobre que se necesita para obtener 0,5 L de NO medidos a 750 mm de mercurio y 25 °C.
- 5.- En medio ácido, el ion cromato oxida al ion sulfito según la ecuación: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.
 - Si 25 mL de una disolución de Na_2SO_3 reaccionan con 28,1 mL de disolución 0,088 M de K_2CrO_4 , calcule la molaridad de la disolución de Na_2SO_3 .

6.- El bromuro sódico reacciona con el ácido nítrico, en caliente, según la siguiente ecuación:



- a) Ajuste esta reacción por el método del ion electrón.
 b) Calcule la masa de bromo que se obtiene cuando 100 g de bromuro de sodio se tratan con ácido nítrico en exceso.
- 7.- La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{Ag} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$
 a) Ajuste esta reacción por el método del ion electrón.
 b) Calcule los gramos de plata metálica que podría ser oxidada por 50 mL de una disolución acuosa de MnO_4^- 0'2 M.
- 8.- El ácido nítrico (HNO_3) reacciona con el sulfuro de hidrógeno (H_2S) dando azufre elemental (S), monóxido de mononitrógeno (NO) y agua.
 a) Escriba y ajuste por el método del ion electrón la reacción correspondiente.
 b) Determine el volumen de H_2S , medido a 60°C y 1 atm, necesario para que reaccione con 500 mL de HNO_3 0'2 M.
- 9.- Dada la siguiente reacción redox: $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
 b) Calcule la molaridad de la disolución de HCl si cuando reaccionan 25 mL de la misma con exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ producen 0'3 L de Cl_2 medidos en condiciones normales.
- 10.- Dada la siguiente reacción redox: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBr} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
 b) Calcule el volumen de SO_2 , medido a 700 mm de Hg y 25 °C, que se puede obtener a partir de 50 g de KBr y exceso de H_2SO_4 .
- 11.- Dada la siguiente reacción redox: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 a) Ajústela por el método del ion-electrón. b) Calcule el volumen de NO, medido en condiciones normales, que se obtiene a partir de 7'5 g de Cu.
- 12.- El cinc reacciona con el ácido sulfúrico según la reacción: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$. Calcule:
 a) La cantidad de ZnSO_4 obtenido a partir de 10 g de Zn y 100 mL de H_2SO_4 2 molar.
 b) El volumen de H_2 desprendido, medido a 25 °C y a 1 atm, cuando reaccionan 20 g de Zn con H_2SO_4 en exceso.
- 13.- El monóxido de nitrógeno se puede obtener según la siguiente reacción: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
 b) Calcule la masa de cobre que se necesita para obtener 5 litros de NO medidos a 750 mm de Hg y 40 °C.
- 14.- Dada la siguiente reacción redox: $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
 b) Calcule los moles de I_2 que se obtienen cuando 1 L de una disolución 2 M de KI se ponen a reaccionar con 2 L de una disolución 0'5 M de H_2SO_4 .
- 15.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$
 a) Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón.
 b) Calcule la molaridad de una disolución de KMnO_4 , sabiendo que a partir de 50 mL de la misma se pueden obtener 0'34 moles de Fe^{3+} .
- 16.- La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido: **(Selectividad 2006)** $\text{Zn} + \text{BrO}_4^- \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Br}^-$
 a) Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón.
 b) Calcule la riqueza de una muestra de cinc si 1 g de la misma reacciona con 25 mL de una disolución 0'1 M en iones BrO_4^- .
- 17.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido: **(Selectividad 2006)** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$
 a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en su forma iónica.
 b) Calcule el volumen de CO_2 , medido a 700 mm de Hg y 30 °C que se obtendrá cuando reaccionan 25'8 mL de una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0'02 M con exceso de ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
- 18.- Dada la siguiente reacción redox: **(Selectividad 2006)** $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 a) Ajústela por el método del ion-electrón.
 b) Calcule el volumen de NO, medido en condiciones normales, que se obtiene cuando reaccionan 7'5 g de Cu con 1 litro de disolución 0'2 M de HNO_3 .
- 19.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido: **(Selectividad 2007)**

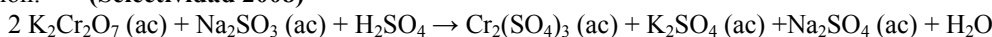
$$\text{BrO}_4^- + \text{Zn} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Zn}^{2+}$$
 a) Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón.
 b) Calcule la riqueza de una muestra de Zn si 1 g de la misma reacciona con 25 mL de una disolución 0'1 M de iones BrO_4^- .
- 20.- Una muestra que contiene sulfuro de calcio, CaS, se trata con ácido nítrico concentrado hasta reacción completa, según: **(Selectividad 2007)**

$$\text{CaS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
 b) Sabiendo que al tratar 35 g de la muestra con exceso de ácido se obtienen 20'3 L de NO, medidos a 30 °C y 780 mmHg, calcule la riqueza en CaS de la muestra.
- 21.- El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno según: **(Selectividad 2007)**

$$\text{HNO}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
 a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
 b) Calcule el volumen de sulfuro de hidrógeno, medido a 700 mm de Hg y 60°C, necesario para reaccionar con 500 mL de una disolución de ácido nítrico 0'5 M.
- 22.- Dada la reacción: $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ **(Selectividad 2008)**
 a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción, en su forma iónica y molecular.

b) ¿Qué volumen de disolución 0'02 M de permanganato de potasio se necesita para oxidar 30 mL de disolución de sulfato de hierro (II) 0'05 M, en presencia de ácido sulfúrico?

23.- Dada la reacción: **(Selectividad 2008)**



a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.

b) Calcule la molaridad de una disolución de sulfito de sodio, si 15 mL de ésta reaccionan totalmente, en medio ácido, con 25'3 mL de disolución de dicromato de potasio 0'06 M.

24.- Dada la reacción: $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ **(Selectividad 2008)**

a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.

b) Calcule la molaridad de una disolución de KMnO_4 , sabiendo que 20 mL de la misma reaccionan por completo con 0'268 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

b) Estequiometría Redox. Valoraciones.

1.- En una valoración, 31'25 mL de una disolución 0'1 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17'38 mL de una disolución de KMnO_4 de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a CO_2 y el permanganato a Mn^{2+} : a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón. b) Calcule la concentración de la disolución de KMnO_4 .

Datos: Masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55.

c) Pilas Electroquímicas.

d) Electrolisis. Cubas electrolíticas (Faraday) (Datos: F = 96500 C; las masas atómicas)

1.- Una muestra de un metal se disuelve en ácido clorhídrico y se realiza la electrólisis de la disolución. Cuando han pasado por la célula electrolítica 3215 C, se encuentra que en el cátodo se han depositado 1'74 g de metal. Calcule:

a) La carga del ion metálico. **(Sol: +3)** b) El volumen de cloro desprendido medido en condiciones normales. **(Sol: 0,4L)**

Datos: M (metal) = 157,2

2.- El principal método de obtención del aluminio comercial es la electrólisis de las sales de Al^{3+} fundidas.

a) ¿Cuántos culombios deben pasar a través del fundido para depositar 1kg de aluminio? **(Sol: 10722222 C)**

b) Si una célula electrolítica industrial de aluminio opera con una intensidad de corriente de 40.000 A. ¿Cuánto tiempo será necesario para producir 1 kg de aluminio? **(Sol: 268 s)**

3.- Se hace pasar una corriente de 0'5 A a través de un litro de disolución de AgNO_3 0'1 M durante 2 horas. Calcule:

a) La masa de plata que se deposita en el cátodo. **(Sol: 4,02 g)**

b) La concentración de ion plata que queda en la disolución, una vez finalizada la electrólisis. **(Sol: 0,063 M)**

4.- Se electroliza una disolución acuosa de NiCl_2 pasando una corriente de 0'1 A durante 20 horas. Calcule:

a) La masa de níquel depositada en el cátodo. **(Sol: 2,2 g)**

b) El volumen de cloro, medido en condiciones normales, que se desprende en el ánodo. **(Sol: 0,83 L)**

5.- Para cada una de las siguientes electrólisis, calcule:

a) La masa de cinc metálico depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 1'87 amperios durante 42'5 minutos. **(Sol: 1,61 g)**

b) El tiempo necesario para que se depositen 0'58 g de plata tras pasar por una disolución acuosa de AgNO_3 una corriente de 1'84 amperios. **(Sol: 282 s)**

6.- Dos cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen una disolución acuosa de AgNO_3 , la primera, y una disolución acuosa de H_2SO_4 , la segunda. Al pasar cierta cantidad de electricidad por las dos cubas se han obtenido, en la primera, 0'090 g de plata. Calcule:

a) La carga eléctrica que pasa por las cubas. **(Sol: 80,5 C)**

b) El volumen de H_2 , medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba. **(Sol: 0,01L)**

7.- Al realizar la electrólisis de ZnCl_2 fundido, haciendo pasar durante cierto tiempo una corriente de 3 A a través de una celda electrolítica, se depositan 24'5 g de cinc metálico en el cátodo. Calcule:

a) El tiempo que ha durado la electrólisis. **(Sol: 24100 s)**

b) El volumen de cloro liberado en el ánodo, medido en condiciones normales. **(Sol: 8.4 L)**

8.- a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1'5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa 0'1 M en iones Cu^{+2} .

¿Cuánto tiempo tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico? **(Sol: 3216 s)**

b) ¿Qué intensidad de corriente eléctrica hay que hacer pasar a través de una disolución acuosa de iones Au^{+3} si se quiere obtener 1 gramo de oro metálico en 30 minutos? **(Sol: 0,81 A)**

9.- Se hace pasar durante 2'5 horas una corriente eléctrica de 5 amperios a través de una celda electrolítica que contiene SnI_2 . Calcule:

a) La masa de estaño metálico depositado en el cátodo. **(Sol: 27,67 g)**

b) Los moles de I_2 liberados en el ánodo. **(Sol: 0,23 moles)**

10.- Se hace pasar una corriente eléctrica de 6'5 amperios a través de una celda electrolítica que contiene NaCl fundido hasta que se obtienen 1'2 litros de Cl_2 , medido en condiciones normales. Calcule:

a) El tiempo que ha durado la electrólisis. **(Sol: 1590 s)**

b) La masa de sodio depositado en el cátodo durante ese tiempo. **(Sol: 2,46 g)**

11.- Se realiza la electrólisis completa de 2 litros de una disolución de AgNO_3 durante 12 minutos, obteniéndose 1'5 g de plata en el cátodo. **(Selectividad 2006)**

a) ¿Qué intensidad de corriente ha pasado a través de la cuba electrolítica?

b) Calcule la molaridad de la disolución inicial de AgNO_3 .

- 12.- La fórmula de un cloruro metálico es MCl_4 . Se realiza la electrolisis a una disolución de dicho cloruro haciendo pasar una corriente eléctrica de 1'81 amperios durante 25'6 minutos, obteniéndose 0'53 g del metal. Calcule: **(Selectividad 2006)**
- La masa atómica del metal.
 - El volumen de Cl_2 que se obtendrá en el ánodo, medido en condiciones normales.
- 13.- Se realiza la electrolisis de 2 litros de una disolución de nitrato de plata 0'2 M haciendo pasar una corriente eléctrica de 0'5 amperios durante 4 horas. Calcule: **(Selectividad 2007)**
- La masa de plata que se deposita en el cátodo.
 - La concentración de iones Ag^+ que queda en la disolución una vez finalizada la electrolisis.
- 14.- Se hace pasar una corriente eléctrica de 5 amperios durante 2'5 horas a través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de $CuCl_2$. Calcule:
- La masa de cobre metálico depositado en el cátodo.
 - El volumen de Cl_2 medido en condiciones normales que se genera en el ánodo.
- 15.- Una corriente de 6 amperios pasa a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico durante 2 horas. Calcule: **(Selectividad 2008)**
- La masa de oxígeno liberado.
 - El volumen de hidrógeno que se obtendrá, medido a 27°C y 740 mm de Hg.
- 16.- **(Selectividad 2008)**
- Calcule el tiempo necesario para que una corriente de 6 amperios deposite 190'50 g de cobre de una disolución de $CuSO_4$
 - ¿Cuántos moles de electrones intervienen?