

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

En una disolución en medio ácido el ión MnO_4^- oxida al H_2O_2 , obteniéndose Mn^{2+} , O_2 y H_2O .

- Nombre todos los reactivos y productos de la reacción, indicando los estados de oxidación del oxígeno y del manganeso en cada uno de ellos.
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción en medio ácido.
- Ajuste la reacción global.
- Justifique, en función de los potenciales dados, si la reacción es espontánea o no en condiciones estándar.

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2007)

Solución.-

Los nombres de las especies químicas y los estados de oxidación de cada elemento en ellas son:

Especie		Elemento	Estado de oxidación
Fórmula	Nombre		
MnO_4^-	ión tetraoxomanganato(VII)	Mn	+7
	ión permanganato	O	-2
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno	H	+1
		O	-1
H^+	ión hidrógeno Protón	H	+1
Mn^{2+}	ión manganeso (II)	Mn	+2
O_2	Oxígeno	O	0
H_2O	Agua	H	+1
		O	-2
RESULTADO			

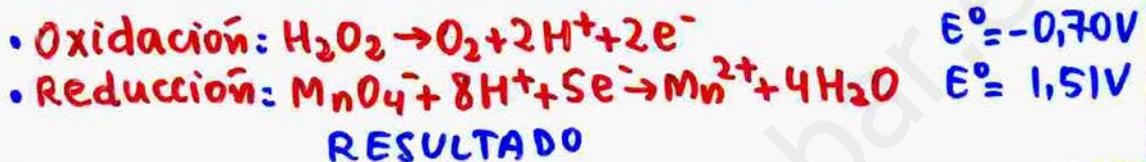
Aplicando el método del **ión-electrón** para ajustar ecuaciones red-ox, tenemos:

- 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 carga, con electrones:



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 el potencial estándar del proceso:

$$E^\circ = -0,70 + 1,51 = 0,81\text{V} > 0$$

estamos ante una **reacción espontánea**.

RESULTADO

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

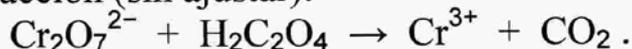
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

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 disolución ácida el ión dicromato oxida al ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a CO_2 según la reacción (sin ajustar):



- Indique los estados de oxidación de todos los átomos en cada uno de los reactivos y productos de dicha reacción.
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Ajuste la reacción global.
- Justifique si es espontánea o no en condiciones estándar.

Datos: $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^0(\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$.

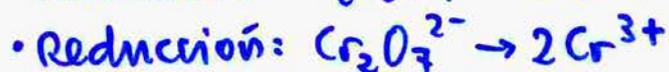
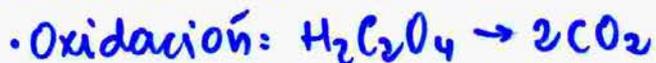
(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2006)

SOLUCIÓN:-

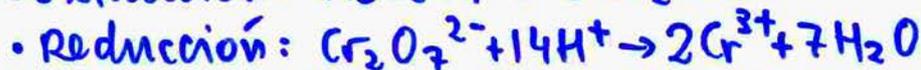
Los estados de oxidación de cada elemento en los reactivos y productos de la reacción propuesta son:

Especie		Elemento	Estado de oxidación
Fórmula	Nombre		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	ión heptaoxodicromato (VI)	Cr	+6
	ión dicromato	O	-2
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ácido etanedioico Ácido oxálico	H	+1
		C	+3
		O	-2
H^+	ión hidrógeno Protón	H	+1
Cr^{3+}	ión cromo (III)	Cr	+3
CO_2	Dioóxido de carbono Óxido de carbono (IV)	C	+4
		O	-2
H_2O	Agua	H	+1
		O	-2
RESULTADO			

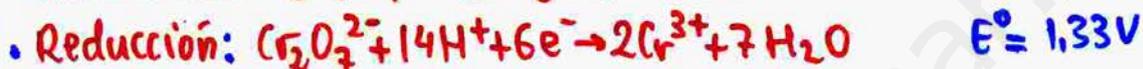
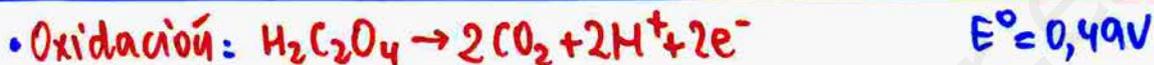
Aplicando el método del **ión-electrón** para ajustar ecuaciones red-ox, tenemos:



Ajuste de oxígeno e hidrógeno, en medio ácido:



Ajuste de carga, con electrones:



RESULTADO

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

Ecuación iónica global ajustada:



Al ser el potencial estándar del proceso:

$$E^\circ = 0,49 + 1,33 = 1,82\text{V} > 0$$

estamos ante una reacción espontánea.

RESULTADO

En efecto, 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.

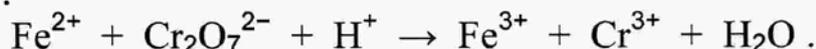
Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

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

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción en medio ácido (sin ajustar):



- Indique el número (estado) de oxidación del cromo en los reactivos y en los productos.
- Ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Ajuste la reacción iónica global.
- Razone si la reacción es o no espontánea en condiciones estándar a 25 °C.

Datos a 25 °C: $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

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

SOLUCIÓN-

Los estados de oxidación del cromo son:

- +6 en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ión dicromato-
- +3 en Cr^{3+} -ión cromo (III) -

RESULTADO

Aplicando el método del **ión-electrón** para ajustar ecuaciones red-ox, 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 - en medio ácido -:

- 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 carga, con electrones:

- Oxidación: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ $E^0 = -0,77\text{V}$
- Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 1,33\text{V}$

RESULTADO

Multiplicando por 6 la semirreacción de oxidación, sumando miembro a miembro y eliminando electrones queda la ecuación iónica global ajustada:



Al ser el potencial estándar del proceso:

$$E^\circ = -0,77 + 1,33 = 0,56\text{V} > 0$$

estamos ante una reacción espontánea.

RESULTADO

En efecto, 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.

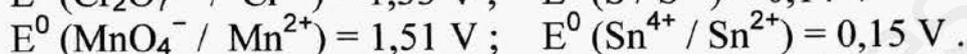
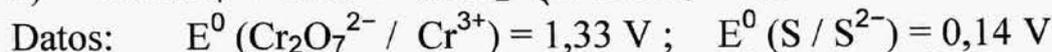
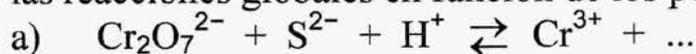
Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, para que el proceso electroquímico sea espontáneo debe cumplirse:

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

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Complete y ajuste, en medio ácido, las semirreacciones de oxidación y de reducción así como la reacción global. Indique si son espontáneas las reacciones globales en función de los potenciales normales red-ox:



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2005)

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:

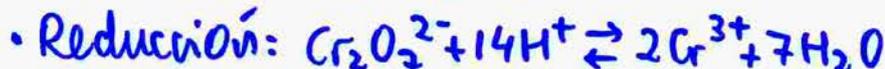
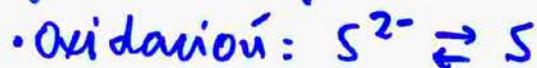
$$E^0 > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^0 < 0.$$

1) Oxidación de S^{2-} por $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

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



Ajuste de oxígeno e hidrógeno -en medio ácido-:



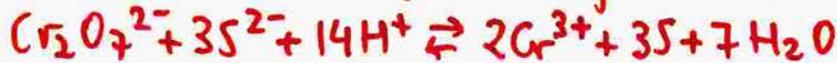
Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $S^{2-} \rightleftharpoons S + 2e^-$ $E^\circ = -0,14V$
- Reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^\circ = 1,33V$

RESULTADO

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

Ecuación iónica global ajustada:



Al ser el potencial estándar del proceso:

$$E^\circ = -0,14 + 1,33 = 1,19V > 0$$

estamos ante una reacción espontánea.

RESULTADO

2) Oxidación de $SnCl_2$ por $KMnO_4$:

- Oxidación: $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+}$
- Reducción: $MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$

Ajuste de oxígeno e hidrógeno -en medio ácido-:

- Oxidación: $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+}$
- Reducción: $MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

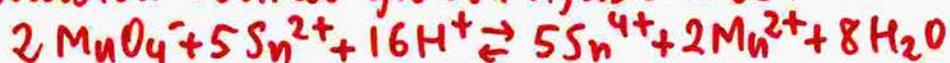
Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$ $E^\circ = -0,15V$
- Reducción: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ $E^\circ = 1,51V$

RESULTADO

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:



RESULTADO

Añadiendo en cada miembro de la ecuación iónica global anterior 2 iones K^+ y 26 iones Cl^- obtenemos la:

Ecuación molecular global ajustada:



Al ser el potencial estándar del proceso:

$$E^{\circ} = -0,15 + 1,51 = 1,36V > 0$$

también esta es una reacción espontánea.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Escribir y ajustar las reacciones que tienen lugar en los siguientes casos:

- a) Si se introduce una barra de hierro en una disolución de nitrato de plata.
 b) Si se mezcla una disolución de permanganato de potasio en medio ácido con otra de cloruro de estaño (II).

Datos: $E^{\circ}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$
 $E^{\circ}(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1996)

SOLUCIÓN.-

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

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

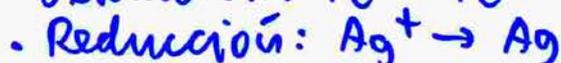
siendo E° el potencial estándar del proceso: suma de los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción.

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

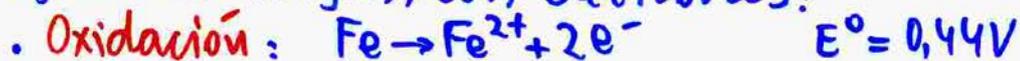
$$E^{\circ} > 0, \text{ lo que implica: } \Delta G^{\circ} < 0.$$

1) Oxidación de hierro por nitrato de plata:

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



Ajuste de cargas, con electrones:



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



Añadiendo en cada miembro dos iones NO_3^- obtenemos la:

Ecuación molecular global ajustada:



Potencial estándar: $E^\circ = 0,44 + 0,80 = 1,24\text{V} > 0$

Esta reacción es espontánea.

RESULTADO

2) Oxidación de Sn^{2+} (SnCl_2) por MnO_4^- (KMnO_4):

• Oxidación: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$

• Reducción: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

Ajuste de oxígeno e hidrógeno -en medio ácido-:

• Oxidación: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$

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

Ajuste de cargas, con electrones:

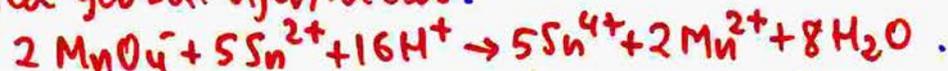
• Oxidación: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$

$E^\circ = -0,15\text{V}$

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

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

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



Añadiendo en cada miembro 2 iones K^+ y 26 iones Cl^- :

Ecuación molecular global ajustada:



Potencial estándar: $E^\circ = -0,15 + 1,51 = 1,36\text{V} > 0$

También esta reacción es espontánea.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- En una pila galvánica la reacción de reducción tiene lugar en el ánodo.
- En la pila Daniell la reducción de los cationes Cu^{2+} tiene lugar en el polo positivo de la pila.
- En una pila galvánica el polo negativo recibe el nombre de cátodo.
- En la pila Daniell la oxidación del Zn tiene lugar en el ánodo.

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

SOLUCIÓN.-

Tanto en las pilas galvánicas como en las cubas electrolíticas la reducción se produce en el cátodo. En las pilas galvánicas éste es el polo positivo, mientras que en las cubas electrolíticas el cátodo es el electrodo negativo.

Derivado de lo anterior, tanto en las pilas galvánicas como en las cubas electrolíticas en el ánodo se produce la oxidación.

En la pila Daniell:



tienen lugar los siguientes procesos:

- Oxidación (en el ánodo - polo negativo): $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$
- Reducción (en el cátodo - polo positivo): $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$.

En definitiva:

- Afirmaciones verdaderas: b) y d).
- Afirmaciones falsas: a) y c).

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

En una pila electroquímica el ánodo está formado por una barra de cobre sumergida en una disolución acuosa de nitrato de cobre (II), mientras que el cátodo consiste en una lámina de plata sumergida en una disolución acuosa de nitrato de plata.

- Formule las semirreacciones del ánodo y del cátodo.
- Formule la reacción global iónica y molecular de la pila.
- Explique de forma justificada por qué se trata de una pila galvánica.
- Indique razonadamente el signo de ΔG^0 para la reacción global.

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2008)

SOLUCIÓN.-

En el ánodo: electrodo negativo de la pila se produce la oxidación del cobre:



En el cátodo: electrodo positivo de la pila se produce la reducción de los iones plata:



Multiplicado la semirreacción de reducción por dos, sumando miembro a miembro y eliminando electrones se obtiene la reacción iónica global ajustada:



Añadiendo en cada miembro dos iones NO_3^- encontramos la reacción molecular global ajustada:



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; en nuestro caso:

$$E^{\circ} = -0,34 + 0,80 = 0,46 \text{ V} > 0$$

Al ser $E^{\circ} > 0$ estamos, en efecto, ante una pila galvánica, que proporciona una fuerza electromotriz de $0,46 \text{ V}$ - en condiciones estándar -.

RESULTADO

Como en toda reacción, a presión y temperatura constantes, si en el proceso electroquímico se cumple: $E^{\circ} > 0$,

la variación de energía libre de Gibbs estándar: ΔG° es negativa, lo que confirma que este proceso es espontáneo.

RESULTADO

Se dispone de una pila formada por un electrodo de zinc, sumergido en una disolución 1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y conectado con un electrodo de cobre, sumergido en una disolución 1 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Ambas disoluciones están unidas por un puente salino.

- Escriba el esquema de la pila galvánica y explique la función del puente salino.
- Indique en qué electrodo tiene lugar la oxidación y en cuál la reducción.
- Escriba la reacción global que tiene lugar e indique en qué sentido circula la corriente.
- ¿En qué electrodo se deposita el cobre?

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2001)

SOLUCIÓN.-

En el ánodo: electrodo negativo de la pila se produce la oxidación del zinc:



En el cátodo: electrodo positivo de la pila se produce la reducción de los iones Cu^{2+} , con el consiguiente depósito de cobre metálico:



El esquema de la pila galvánica es, por tanto:



Los dos electrodos - las dos disoluciones - están unidas por un puente salino que contiene un electrolito que no participa en los procesos de oxidación y reducción anteriormente

expuestos. Su misión es interconectar los electrodos y permitir la migración de iones entre ellos.

Sumando las dos semirreacciones y eliminando electrones tenemos la reacción iónica global ajustada:



Añadiendo en cada miembro dos iones NO_3^- encontramos la reacción molecular global ajustada:



El potencial estándar de este proceso es:

$$E^\circ = 0,76 + 0,34 = 1,10 \text{ V} > 0, \text{ lo que significa:}$$

- que, en efecto, estamos ante una pila galvánica ($E^\circ > 0 \rightarrow \Delta G^\circ = -nFE^\circ < 0 \rightarrow$ el proceso es espontáneo);
- que la pila produce una fuerza electromotriz - en condiciones estándar - de 1,10 V.

A consecuencia de ello los electrones van por el circuito exterior desde el ánodo al cátodo, y como, de acuerdo al convenio aceptado, se considera que la corriente se mueve en sentido opuesto a los electrones, por el circuito exterior la corriente eléctrica circula del cátodo al ánodo.

RESULTADOS

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

Los electrodos de una pila galvánica son de aluminio y cobre.

- Escriba las semirreacciones que se producen en cada electrodo, indicando cuál será el ánodo y cuál será el cátodo.
- Calcule la fuerza electromotriz de la pila.
- ¿Cuál será la representación simbólica de la pila?
- Razone si alguno de los dos metales produciría hidrógeno gaseoso en contacto con ácido sulfúrico.

Datos: Potenciales normales: $\text{Al}^{3+} / \text{Al} = -1,67 \text{ V}$
 $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,35 \text{ V}$; $\text{H}^+ / \text{H}_2 = 0,00 \text{ V}$.

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

SOLUCIÓN.-

En el ánodo: electrodo negativo de la pila se produce la oxidación del aluminio:



En el cátodo: electrodo positivo de la pila se produce la reducción de los iones Cu^{2+} :



La fuerza electromotriz de la pila es el potencial estándar del proceso red-ox global:



tenemos: $E^\circ = 1,67 + 0,35 = 2,02 \text{ V}$.

Al ser $E^\circ > 0$ tenemos, en efecto, una pila galvánica, y el proceso red-ox es espontáneo: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ < 0$.

La representación simbólica de la pila es:



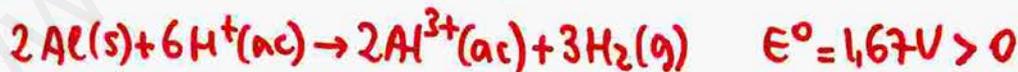
RESULTADO

Para que un metal en contacto con ácido sulfúrico pueda liberar hidrógeno gaseoso es necesario que:

- el metal se oxide, para lo cual su potencial estándar de reducción: X^{n+}/X deberá ser muy pequeño; de este modo su tendencia del metal a oxidarse será elevada;
- los protones: H^+ , procedentes de la disociación del H_2SO_4 se reduzcan a $H_2(g)$;
- el potencial global del proceso total sea positivo (proceso global espontáneo), lo que obliga a que el potencial de reducción para el metal: X^{n+}/X ha de ser menor que $0,00V$ - en condiciones estándar -.

De lo anterior vemos que:

- En contacto con ácido sulfúrico el aluminio produce hidrógeno gaseoso:



- En contacto con ácido sulfúrico el cobre no produce hidrógeno gaseoso.

RESULTADO

Para un proceso electrolítico de una disolución de AgNO_3 , en el que se obtiene Ag metal, justifique si son verdaderas o falsas cada una de las siguientes afirmaciones:

- Para obtener un mol de Ag se requiere el paso de dos moles de electrones.
- En el ánodo se produce la oxidación de los protones del agua.
- En el cátodo se produce oxígeno.
- Los cationes de plata se reducen en el cátodo.

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

SOLUCIÓN.-

- a) Para obtener plata metálica han de reducirse los iones plata:



Vemos que para obtener un mol de plata metálica se necesita un mol de electrones: un faraday.

- b) En los protones: H^+ el hidrógeno presenta el máximo estado de oxidación (+1) que le es posible, luego los protones no pueden oxidarse, tan solo podrían reducirse -disminuir su estado de oxidación, nunca aumentarlo-.
- c) En el oxígeno (gaseoso) el 0 presenta el máximo estado de oxidación: 0 que le es posible, ya que los otros estados de oxidación de este elemento, en un compuesto, son negativos. Por tanto, la obtención de oxígeno (gaseoso) es una oxidación -aumento del estado de oxidación, y se produce en el ánodo, no en el cátodo.

d) Como veíamos en el apartado a), los cationes Ag^+ se reducen a Ag , y esta reducción tiene lugar en el cátodo.

En definitiva:

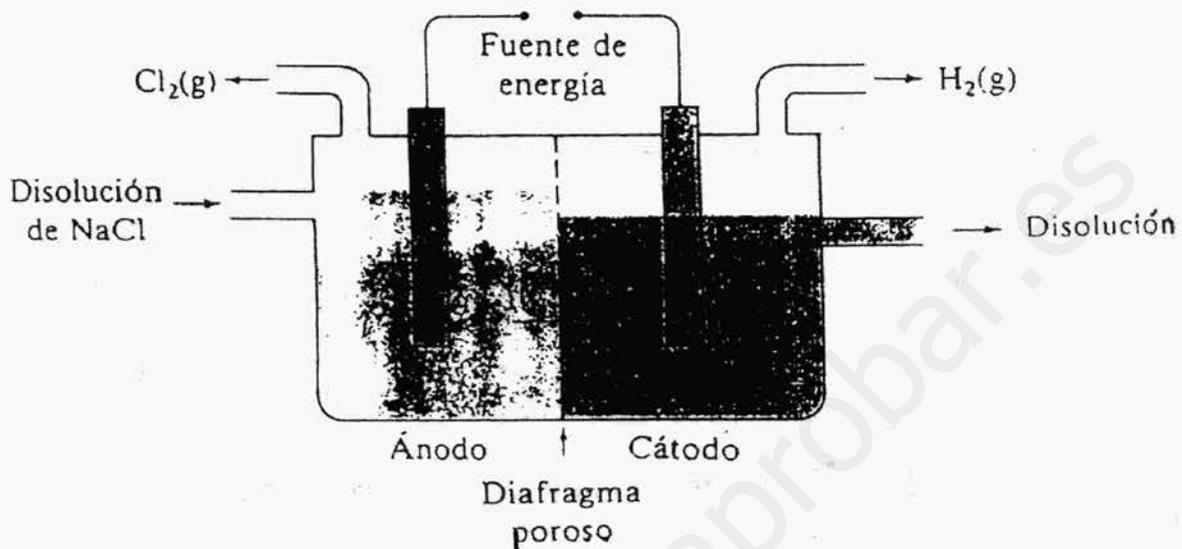
la única afirmación verdadera es la d).

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

La figura adjunta representa una celda para la obtención de cloro mediante electrólisis:



Conteste a las siguientes cuestiones:

- Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- Señale cuál es la de oxidación y cuál la de reducción.
- La disolución inicial de cloruro de sodio tiene un $\text{pH} = 7$. ¿Se produce modificación del pH durante la electrólisis?, ¿por qué?
- ¿Por qué se obtiene hidrógeno en lugar de sodio metálico?

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

SOLUCIÓN:-

En el **ánodo**: electrodo positivo de la celda electrolítica se produce la **oxidación** de los iones Cl^- :



En el **cátodo**: electrodo negativo de la celda electrolítica se produce la **reducción** de los protones: H^+ :



RESULTADO

La disociación del **cloruro de sodio** disuelto produce iones Cl^- y Na^+ :



y, en efecto, al tratarse de una sal procedente de ácido y base fuertes el pH inicial es neutro: 7.

Sin embargo, al realizarse la **electrólisis** del NaCl(ac) se producen iones OH^- en la reducción a hidrógeno (gaseoso), como hemos visto anteriormente, lo que provoca que disminuya la concentración de H^+ y **anmente el pH**, que pasa a ser **básico** - mayor que 7 -.

RESULTADO

El potencial estándar de reducción de los iones Na^+ a sodio metálico es: $E^\circ = -2,71 \text{ V}$, mucho menor que el potencial estándar de reducción de los H^+ a $\text{H}_2(\text{g})$: $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ ($E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = -0,41 \text{ V}$ para $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ - en el agua).

Por tanto, la **tendencia a reducirse es mucho mayor para los protones**, y en la **electrólisis de la disolución de cloruro de sodio se obtiene:**

- **cloro** (gaseoso)
- **hidrógeno** (gaseoso)
- **hidróxido de sodio** (en disolución: Na^+ y OH^-).

RESULTADO

Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Los metales alcalinos no reaccionan con los halógenos.
- Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con el agua.
- Los halógenos reaccionan con la mayoría de los metales, formando sales iónicas.
- La obtención industrial de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares es un proceso rápido a temperatura ambiente, aunque no se utilicen catalizadores.

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

SOLUCIÓN.-

Los metales alcalinos tienden a convertirse en cationes con carga eléctrica: +1 cediendo un electrón. Por contra, los halógenos tienden a convertirse en aniones con carga: -1 aceptando un electrón. Entonces, los metales alcalinos reaccionan con los halógenos, produciéndose haluros alcalinos.

Para los metales alcalinos, el potencial estándar de reducción de sus iones a metal es muy pequeño:

$$E^{\circ}(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,02 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Rb}^+/\text{Rb}) = -2,99 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cs}^+/\text{Cs}) = -3,02 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{K}^+/\text{K}) = -2,92 \text{ V}$$

mucho menor que el potencial estándar de reducción de H^+ a $\text{H}_2(\text{g})$: $E^{\circ} = 0,00 \text{ V}$ ($E^{\circ} \text{H}^+/\text{H}_2 = -0,41 \text{ V}$ para $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ - en el agua -).

Por eso los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con el agua, oxidándose a sus cationes y reduciéndose los protones: H^+ a hidrógeno (gaseoso).

Según decíamos al principio, los halógenos tienden a reducirse aceptando un electrón. Los metales, por contra, tienden a ceder electrones (oxidarse), convirtiéndose en cationes. Entre el anión -procedente del halógeno- y el catión -procedente del metal- se forma un **enlace iónico** que da lugar a una **sal haloidea**.

La obtención industrial del amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares:



-proceso Haber-Bosch- se lleva a cabo:

- a altas temperaturas (del orden de 400°C);
- a altas presiones (del orden de 300 atm) (lo que desplaza el equilibrio anterior hacia la derecha, según el Principio de Le Châtelier);
- utilizando como **catalizador hierro con un poco de potasio y aluminio**.

En definitiva:

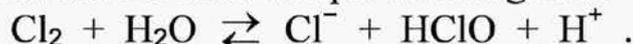
- Las afirmaciones b) y c) son verdaderas.
- Las afirmaciones a) y d) son falsas.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

La producción industrial de agua de cloro se basa en la reacción del cloro con agua, de forma que la disolución resultante se puede emplear como agente blanqueante y desinfectante debido al carácter oxidante del ión hipoclorito formado. La reacción que tiene lugar es:



- Explique razonadamente de qué tipo de reacción se trata. Complete y ajuste la reacción de forma apropiada.
- ¿Cómo se modificaría el rendimiento de la reacción si se adiciona una base?.

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

SOLUCIÓN.-

El proceso propuesto es una reacción de desproporción, autooxidación-reducción o dismutación, en la que simultáneamente el cloro se oxida y se reduce:

- Oxidación: $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{ClO}^-$ (incompleta)
(el cloro pasa de estado de oxidación 0 a +1).
- Reducción: $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ (incompleta)
(el cloro pasa de estado de oxidación 0 a -1).

RESULTADO

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

Ajuste de oxígeno e hidrógeno - en medio ácido-:

- Oxidación: $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+$
- Reducción: $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

Ajuste de cargas, con electrones:

- Oxidación: $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- Reducción: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

Sumando miembro a miembro las dos semi-reacciones, eliminando electrones y simplificando entre 2 queda:



que se corresponde con la reacción propuesta. Este equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda ($K = 4,8 \times 10^{-4}$).

Al adicionar una base se incrementa la concentración de iones OH^- , lo que provoca una disminución de la concentración de protones: H^+ y, de acuerdo al Principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, contrarrestando esa modificación e incrementando el rendimiento de la reacción.

RESULTADO

En concreto, con los hidróxidos alcalinos, por ejemplo: NaOH se produce la reacción:

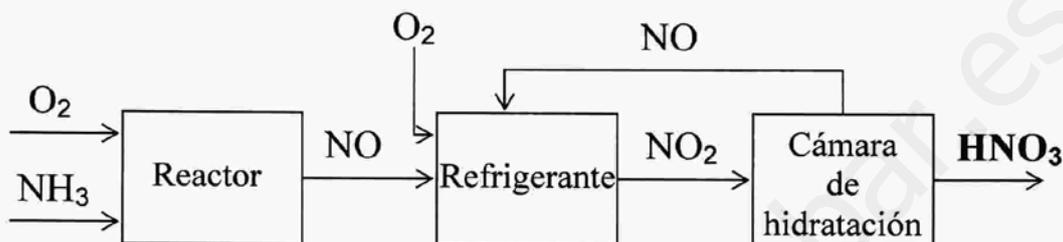
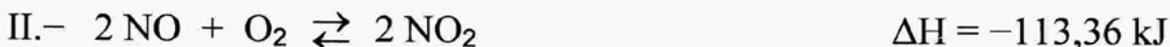


No olvidemos que la lejía es, precisamente, hipoclorito de sodio (NaClO) disuelto.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ELECTROQUÍMICA

El esquema de obtención industrial del ácido nítrico puede resumirse en las siguientes etapas:



- Escriba los números de oxidación del nitrógeno en cada uno de los compuestos.
- Explique qué tipo de reacción red-ox se produce en cada una de las etapas del proceso.
- ¿Cómo afectaría un aumento de presión y de temperatura en los equilibrios I y II?
- Observe el esquema adjunto y razone si las etapas I y II se realizan a diferentes temperaturas.

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

SOLUCIÓN.-

La secuencia de ecuaciones representa la obtención industrial del ácido nítrico por el método de Ostwald.

Reacción I: Es la oxidación del amoníaco, catalizada por platino con algo de rodio a unos 850°C.

El N pasa de estado de oxidación: -3 (en NH₃) a: +2 (en NO).

Según el Principio de Le Châtelier, un aumento de la presión desplaza

el equilibrio hacia la izquierda - donde hay menor número de moles gaseosas - y un aumento de la temperatura también desplaza el equilibrio hacia la izquierda - hacia donde la reacción es endotérmica; de ahí la necesidad de usar catalizador.

Reacción II: Es la oxidación de NO a NO_2 . El N pasa de estado de oxidación: $+2$ (en NO) a: $+4$ (en NO_2).

Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia la derecha - menor número de moles gaseosas -, pero un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda - en el sentido en que la reacción es endotérmica -. Por eso la etapa II se lleva a cabo a menor temperatura que la fase I, para lo cual se adiciona más aire.

Reacción III: Es, finalmente, una reacción de desproporción, autooxidación-reducción o dismutación: el N pasa, por una parte, de estado de oxidación: $+4$ (en NO_2) a: $+5$ (en HNO_3) - una oxidación -, y también de $+4$ (en NO_2) a $+2$ (en NO) - una reducción -.

Realmente lo que ocurre es:



pero el HNO_2 es inestable, y se descompone:



quedando, al final, la ecuación propuesta.

RESULTADO