

TEMA 6° :

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

1.	INTRODUCCIÓN.	2
2.	CONCEPTO DE OXIDACIÓN - REDUCCIÓN.	2
	A. CONCEPTO RESTRINGIDO	2
	B. CONCEPTO ELECTRÓNICO	2
	I. Oxidantes y reductores.	3
3.	NÚMERO DE OXIDACIÓN.	3
4.	AJUSTE DE REACCIONES REDOX.	5
	A. METODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN	5
	B. METODO DEL IÓN-ELECTRÓN.	5
	C. ALGUNAS CONSIDERACIONES ELEMENTALES ACERCA DE LAS REACCIONES REDOX.	8
5.	EQUIVALENTE REDOX. VALORACIONES DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN	9
6.	ELECTROQUÍMICA.	10
	A. PILAS GALVÁNICAS O CÉLULAS GALVÁNICAS.	10
	B. REPRESENTACIÓN SIMBÓLICA DE UNA PILA GALVÁNICA.	10
7.	FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA PILA. POTENCIAL DE ELECTRODO.	11
	A. POTENCIAL NORMAL O ESTANDAR DE ELECTRODO	12
	B. APLICACIONES DE LA TABLA DE POTENCIALES DE ELECTRODO.	14
8.	ELECTRÓLISIS	15
	A. ELECTROLISIS DE UNA SAL FUNDIDA	15
	B. ELECTROLISIS DE UNA DISOLUCIÓN ACUOSA DE UNA SAL.	15
	C. LEYES DE FARADAY.	16
9.	CUESTIONES Y PROBLEMAS	17

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

1. INTRODUCCIÓN.

El siguiente tema se dedica a uno de los tipos de reacciones químicas más numerosos que podemos encontrar, las reacciones de transferencia de electrones normalmente llamadas reacciones de oxidación y reducción o simplemente reacciones redox.

Bajo el término reacciones de oxidación y reducción se esconde un amplísimo número de procesos químicos, cuya importancia es innegable. Dichos procesos abarcan aspectos tan variados como la combustión, la obtención industrial de los metales, la corrosión de los metales, la obtención de energía eléctrica en pilas y acumuladores, las conservas alimentarias, y un amplio número de procesos más.

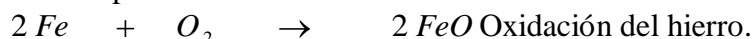
Empezaremos el estudio de reacciones identificándolas, para proseguir en el estudio de aquellos aspectos más interesantes de las mismas.

2. CONCEPTO DE OXIDACIÓN - REDUCCIÓN.

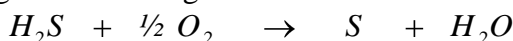
A. CONCEPTO RESTRINGIDO

El concepto de oxidación y reducción ha cambiado a lo largo de la historia de la química hasta adoptar el que hoy día entendemos.

Tradicionalmente se usó el término **oxidación** para aquel *proceso en el que una sustancia se combina con el oxígeno* y **reducción** el proceso contrario, es decir *la pérdida de oxígeno de una sustancia*. Ejemplos de dichos procesos serían:

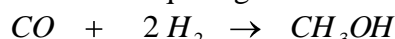


Posteriormente se encontraron una serie de reacciones análogas a las de oxidación en las cuales se producía la pérdida de hidrógeno o bien la ganancia de éste:



reacción en la que el ácido sulfhídrico pierde hidrógeno, y es una típica reacción de oxidación.

Del mismo modo en reacciones como la que sigue:



se adiciona hidrógeno y está considerada como una reacción de reducción. De este modo se amplió el concepto de oxidación y de reducción. Una sustancia se oxidaba si captaba oxígeno o bien perdía hidrógeno, y una sustancia se reducía si perdía oxígeno o captaba hidrógeno.

B. CONCEPTO ELECTRÓNICO

En la actualidad, el concepto es mucho más amplio abarcando reacciones en las que ni siquiera interviene el oxígeno o el hidrógeno.



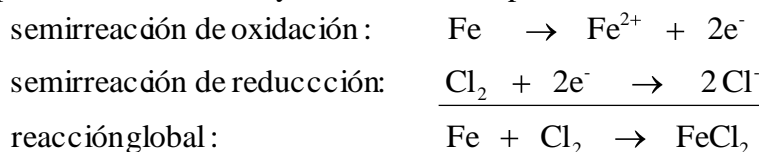
La anterior reacción es muy semejante a la combinación del hierro con el oxígeno, sin embargo, de acuerdo a las anteriores definiciones no se considera una reacción de oxidación, como veremos este tipo de reacciones ya se incluyen en el concepto moderno de oxidación-reducción.

Actualmente definimos:

1. **Oxidación** es el proceso en el que un átomo o grupo de átomos pierde electrones (o aumenta sus cargas positivas).
2. **Reducción** es el proceso en el que un átomo o grupo de átomos gana electrones, aumentando sus cargas negativas o disminuyendo las positivas.

Queda claro que, según esta definición, no puede producirse una oxidación sin que se produzca una reducción de forma simultánea. Cuando una sustancia se oxida otra debe reducirse. Por ello, a estas reacciones se les conoce como **procesos redox**.

La reacción del Fe con el Cl₂ es una reacción redox, en la cual una sustancia se oxida y otra se reduce. Podemos dividir la ecuación química correspondiente a este proceso en dos semirreacciones, que corresponden al proceso de oxidación y de reducción respectivamente.

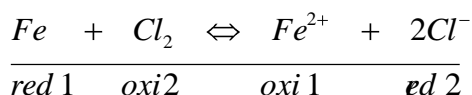


I. Oxidantes y reductores.

De la definición de oxidación y reducción surgen los conceptos de sustancias oxidantes y sustancias reductoras.

1. Un **oxidante** es toda especie química que captando electrones, por tanto reduciéndose, provoca la oxidación de otra.
2. Un **reductor** es toda especie química que cediendo electrones, por tanto oxidándose, provoca la reducción de otra.

Para la anterior reacción



La especie Fe actúa como reductor y la especie Fe²⁺ lo haría como oxidante cuando la reacción fuera la inversa. Ambas forman un par redox, en el que el Fe²⁺ es la forma oxidante u oxidada y la especie Fe es la reductora o reducida. Las mismas consideraciones para el par Cl₂ / Cl⁻.

Por lo tanto, las reacciones redox transcurren entre parejas de oxidación-reducción, llamadas **pares conjugados de oxidación-reducción, o pares redox**.

Del mismo modo que sucedía en el caso de las reacciones ácido-base, los conceptos de oxidante y reductor son relativos, pues tal carácter depende de las sustancias con las que se enfrenten. Así, por ejemplo, el agua oxigenada actúa normalmente como oxidante; sin embargo, si se encuentra en presencia de permanganato de potasio, se comportará como reductora.

También es posible establecer una escala de fuerza relativa de los distintos pares redox, de manera que **cuanto más fuerte sea el carácter reductor de una sustancia tanto más débil será el carácter oxidante de su par conjugado, y viceversa**.

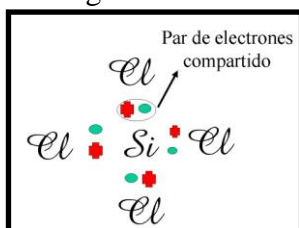
3. NÚMERO DE OXIDACIÓN.

En el caso anterior hemos visto un ejemplo de reacción redox muy fácil de advertir, el cloro captaba dos electrones formando iones cloruro, y el hierro los perdía formando cationes de hierro (II) y ambos formaban una unión de naturaleza iónica para dar lugar al cloruro ferroso.

Existen, sin embargo, algunas reacciones en las que esto no se advierte con claridad. Así, cuando el silicio reacciona con el cloro, según el siguiente proceso para formar tetracloruro de silicio.



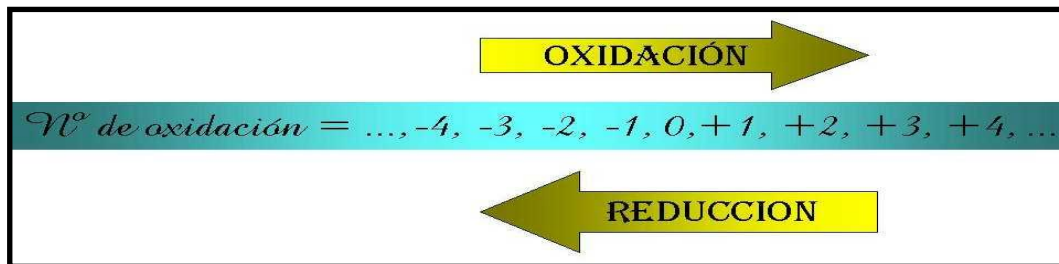
El compuesto originado posee cuatro enlaces covalentes, con lo cual no podemos admitir que el Cl ha ganado los electrones y el silicio los ha perdido, puesto que en este caso el par de electrones está compartido.



Para determinar si ha habido o no oxidación y de quién, los químicos han ideado el concepto de **número de oxidación**. Los números de oxidación expresan una carga real o aparente que poseen los átomos en un compuesto si se asignan los electrones que forman los enlaces a los átomos más electronegativos. La utilidad que tienen es la de servir para ver cuando una

Tema 6: Reacciones de transferencia de electrones

sustancia se oxida (su número de oxidación aumenta (se hace más positivo) o se reduce (se hace más negativo)).



Para poder calcular el número de oxidación de un elemento en una determinada molécula se utilizan unas reglas enunciadas por Pauling:

- El número de oxidación de cualquier átomo de un elemento químico en estado natural (atómico o molecular) es cero.
- El número de oxidación de un ion monoatómico es igual a su carga electrónica.
- El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2 , excepto en los peróxidos, que es -1 , y en sus combinaciones con el flúor es $+2$ y $+1$.
- El hidrógeno combinado con elementos electronegativos tiene número de oxidación $+1$; combinado con elemento electropositivos, -1 .
- El número de oxidación de los metales alcalinos en sus compuestos es siempre $+1$; y el de los metales alcalinotérreos, $+2$.
- En sus combinaciones con los metales, el número de oxidación de los halógenos es siempre -1 ; y el de los anfígenos, -2 .
- En un compuesto covalente de estructura conocida, el número de oxidación de cada átomo es la carga que permanece sobre dicho átomo cuando cada par de electrones compartido se asigna completamente al más electronegativo.
- La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos que forman una molécula de un compuesto es cero, y si se trata de un ion es igual a su carga correspondiente.

Ejercicios de aplicación.

1. Determinar el número de oxidación de los elementos que se indican:

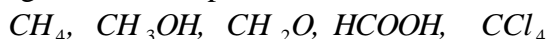
- | | |
|--|--|
| a) Del cloro en:
HClO ; HClO_3 ; $\text{Ca}(\text{ClO})_2$; PCl_5 . | d) Del azufre en:
S^{2-} ; S ; SO_2^{2-} ; SO_3^{2-} ; SO_4^{2-} . |
| b) Del nitrógeno en:
H_3N ; HNO_2 ; KNO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. | e) Del yodo en:
IO_4^- ; IO_3^- ; IO_2^- ; IO^- ; I_2 ; I^- . |
| c) Del manganeso en:
MnO_2 ; Mn_2O_3 ; KMnO_4 . | |

2. Dadas las siguientes reacciones:

- $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

deducir si son redox o no, y en caso afirmativo, indicar qué elementos se oxidan y cuáles se reducen.

Conviene tener muy presente que el concepto de número de oxidación es distinto del de valencia (entendiendo como tal el número de enlaces que puede formar un determinado elemento), aunque en muchas ocasiones sus valores numéricos pueden coincidir. Por ejemplo, el carbono es siempre tetravalente; sin embargo, en los compuestos:



sus números de oxidación respectivos son -4 , -2 , 0 , $+2$ y $+4$. Incluso cuando se produce la coincidencia numérica, hay que fijarse en que el número de oxidación va provisto siempre de un signo, positivo o negativo.

4. AJUSTE DE REACCIONES REDOX.

Cualquier ecuación química de oxidación-reducción podría ajustarse por el método de *tanteo*. Sin embargo, en muchas ocasiones suelen presentarse dificultades.

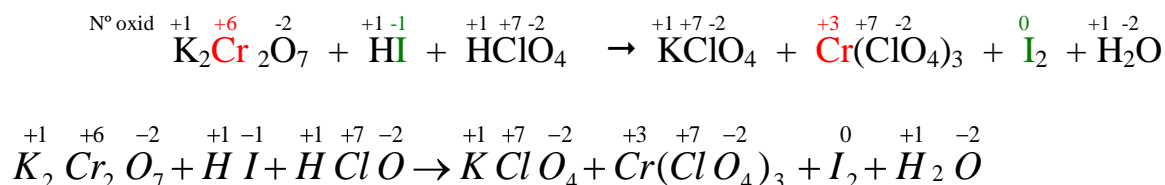
En toda reacción química debe cumplirse como base fundamental la ley de conservación de la masa ley de Lavoisier; pero además, en las reacciones redox se han de cumplir las siguientes condiciones:

- La suma algebraica de las cargas eléctricas en los dos miembros de la ecuación ha de ser la misma (principio de conservación de las cargas eléctricas).
- El número de electrones cedidos por el agente o agentes reductores ha de ser igual al número de electrones captados por el agente o agentes oxidantes.

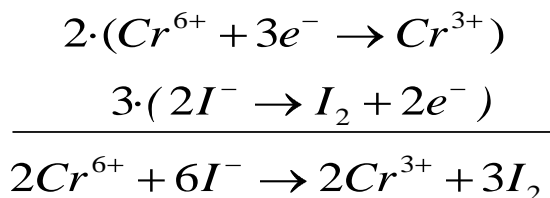
Por ello, se han ideado dos métodos prácticos para el ajuste de tales ecuaciones, llamados **método del número de oxidación y método del ión-electrón.**

A. METODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN

Este método se basa en que el aumento total de los números de oxidación de los átomos que se oxidan es igual a la disminución total de los números de oxidación de los átomos que se reducen. Ej.:



Como puede verse se ha reducido el Cr y el I se ha oxidado. Las semirreacciones serán:



de esta reacción en forma iónica se pasa a la reacción molecular:



queda por ajustar, por tanteo el potasio, ácido perclórico y el agua:



B. METODO DEL IÓN-ELECTRÓN.

En este método no se consideran átomos sueltos, sino especies iónicas o moleculares que realmente se encuentran en disolución. Se tiene dos semirreacciones que ajustar por separado, en las que si falta oxígeno se añade H₂O (si se trata de medio ácido) u OH⁻ (si se trata de medio básico), y si falta hidrógeno se añade iones H⁺ o moléculas de H₂O (según se trate de medio ácido o básico respectivamente). Debe considerarse además que la carga eléctrica neta debe ser la misma en los dos miembros de la ecuación).

Para ajustar esta ecuación seguimos los siguientes pasos:

- Escribimos la ecuación en forma iónica, para ello todas la especies química que en medio acuoso se disocian, como ácidos bases y sales las disociamos.



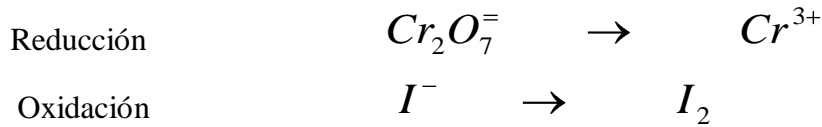
Tema 6: Reacciones de transferencia de electrones

2. Buscamos los átomos que sufren oxidación y reducción.

En nuestro ejemplo el cromo pasa de número de oxidación +6 a +3 . Se reduce y por otro lado, el yodo pasa de -1 a 0 con lo que se oxidación.



3. Se escriben las semirreacciones por separado y procedemos a ajustarlas



4. Ajustamos en masa y en carga las ecuaciones por separado.

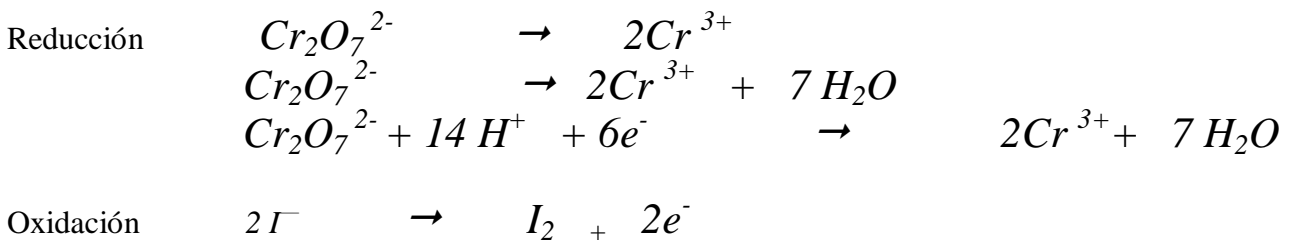
A. Ajusta la masa. En primer lugar ajustamos los elementos que se oxidan o reducen, y a continuación el oxígeno y el hidrógeno. Para ello, distinguimos si se trata de una reacción en medio ácido o medio básico.

i. Medio ácido: Procedemos en primer lugar a ajustar el elemento oxígeno y el hidrógeno para lo cual ponemos una molécula de agua en el miembro de la semirreacción que precise oxígeno y ponemos protones en el miembro que necesite hidrógeno.

ii. Medio básico: En este caso para ajustar el oxígeno ponemos dos iones OH^- por cada oxígeno en defecto en un miembro de la semirreacción y una molécula de agua al miembro contrario. Para ajustar el hidrógeno basta con colocar una molécula de agua y un ion OH^- en el miembro contrario por cada hidrógeno que haya en defecto.

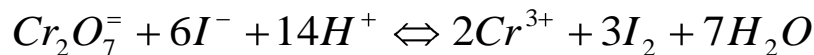
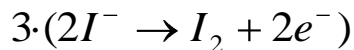
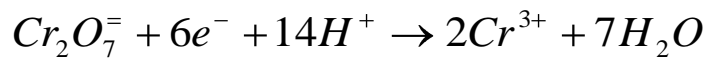
B. Ahora ajustamos la carga añadiendo electrones en donde sea necesario.

En nuestro caso en la reacción está presente el ácido hipocloroso por lo que se trata de una reacción en medio ácido



5. Ajusta el número de electrones entre las semirreacciones. Se trata de igualar el nº de electrones intercambiados en cada una de ellas. Para ello, se multiplican cada una de ellas por el factor adecuado. En nuestro ejemplo bastará con multiplicar por 3 la segunda semirreacción.

6. Obtén la ecuación iónica ajustada sumando las semirreacciones ajustadas.

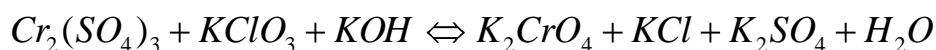


7. Ecuación molecular. Reemplazando las especies iónicas por las modelares, a veces, requiere un sencillo tanteo que no debe modificar los coeficientes obtenidos anteriormente.

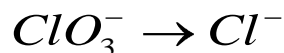
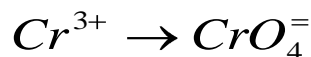


Puede observarse que los 14 iones H^+ proceden del ácido HI y $HClO_4$. La ventaja de este método es que el ajuste por tanteo se simplifica casi hasta el punto de no ser necesario.

En medio básico se procede de forma análoga. Sea la reacción:

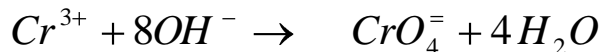


Las dos semirreacciones que tenemos que ajustar son las siguientes:



Semirreacción de oxidación

1. Igualamos el nº de oxígenos colocando ocho iones OH^- en el miembro en defecto y cuatro de agua en el contrario.

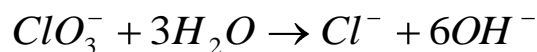


2. Para ajustar las cargas compensamos con electrones.

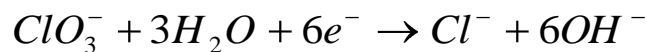


Semirreacción de reducción

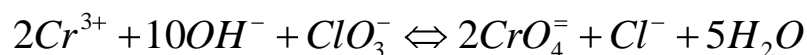
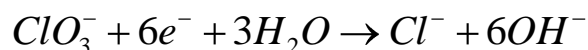
1. El Hidrógeno y el oxígeno se igualan añadiendo 3 moléculas de agua al primer miembro:



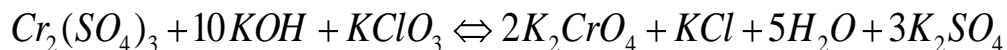
2. Se ajusta la carga con electrones.



Finalmente, el proceso global se obtiene multiplicando la primera semirreacción por 2 y sumándola a la segundo:



y en forma molecular la ecuación queda de la forma:



C. ALGUNAS CONSIDERACIONES ELEMENTALES ACERCA DE LAS REACCIONES REDOX.

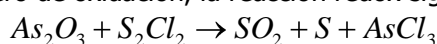
- a) Si un elemento (aislado o formando parte de un compuesto) se encuentra en su estado de oxidación inferior, no podrá actuar como oxidante, dada su imposibilidad de reducirse. Del mismo modo, si se encuentra en su estado superior de oxidación, no puede actuar como reductor. Así, por ejemplo, el nitrógeno en el amoníaco (número de oxidación -3) sólo puede actuar como reductor, mientras que en los nitratos (número de oxidación $+5$) solo puede actuar como oxidante.
- b) Si un elemento se encuentra en un estado de oxidación intermedio, como le sucede al azufre en el SO_2 y en los sulfitos, puede comportarse en unos casos como oxidante y en otros como reductor, dependiendo del otro par redox al que se enfrente. Un ejemplo típico de este comportamiento es el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, H_2O_2 en la que el número de oxidación del oxígeno es -1 , por lo que puede actuar como reductor ($O_2^{2-} \rightarrow O_2 + 2e^-$) y como oxidante ($O_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$). Los productos a que da lugar según el pH son las que se pueden ver en el cuadro de la derecha.

- c) Sucede, en ocasiones, que un mismo elemento que se encuentra en un estado de oxidación intermedio, puede oxidarse y reducirse a la vez, dando origen a dos compuestos diferentes, en cada uno de los cuales se encuentra presente el elemento en cuestión, pero en estados de oxidación distintos. Este tipo de reacciones redox se conoce con el nombre de dismutación o desproporción.

En medio ácido	Como oxidante	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
	Como reductor	$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
En medio básico	Como oxidante	$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
	Como reductor	$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^-$

Ejercicios de aplicación:

3. En disoluciones ácidas el ion $Cr_2O_7^{2-}$ oxida al ion Fe^{2+} a Fe^{3+} y el pasa a ion Cr^{3+} más agua.
- Formular y ajustar, por el método del ion-electrón, la correspondiente ecuación iónica global.
 - Formular la ecuación molecular correspondiente a la oxidación del sulfato ferroso por el dicromato de potasio, en medio de ácido sulfúrico, dando sulfato férrico, sulfato de potasio, sulfato de cromo (III) y agua.
4. La reacción entre el permanganato de potasio y el yoduro de potasio en presencia de hidróxido de potasio acuoso conduce a la formación de manganato de potasio (K_2MnO_4), yodato de potasio y agua. Ajustar la reacción por el método del ion-electrón.
5. En medio básico el cloro oxida al triyoduro de cromo a cromato potásico y peryodato potásico, a la vez que él se reduce a cloruro potásico obteniéndose agua.
- Ajustar, por el método del ion-electrón, la ecuación iónica redox correspondiente a dicho proceso.
 - Formular la ecuación molecular, en el caso de que la alcalinidad del medio se deba al hidróxido de potasio.
6. Ajustar las ecuaciones iónicas correspondientes a los dos procesos siguientes:
- En medio fuertemente alcalino el hidróxido de cromo (III), generalmente insoluble, se disuelve formando cromito, (CrO_2^-), que el peróxido de hidrógeno oxida a cromato, CrO_4^{2-} .
 - En medio ácido el permanganato de potasio, $KMnO_4$, oxida al peróxido de hidrógeno, reduciéndose él a sal de manganeso (II).
7. Ajustar, por el método del número de oxidación, la reacción redox siguiente:



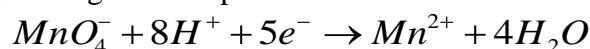
5. EQUIVALENTE REDOX. VALORACIONES DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN

La capacidad de oxidación o reducción que tiene un agente oxidante o reductor se mide por el número de electrones que es capaz de aceptar o ceder. De esta forma se puede definir:

- **Equivalente-gramo de un agente reductor:** número de gramos de esa sustancia (molécula, átomo o ion) que es capaz de ceder 1 mol de electrones ($6.022 \cdot 10^{23} e^-$); es decir, que reduciría completamente a 1 equivalente-gramo de hidrógeno.
- **Equivalente-gramo de un agente oxidante:** número de gramos de esa sustancia (molécula, átomo o ion) que es capaz de aceptar 1 mol de electrones ($6.022 \cdot 10^{23} e^-$); es decir, que oxidaría completamente a 1 equivalente-gramo de hidrógeno.

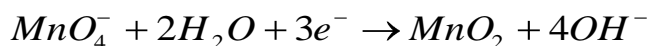
De estas definiciones se deduce que el peso equivalente redox de una sustancia es el cociente que resulta al dividir el peso molecular, atómico o iónico entre el número de electrones ganados o perdidos en el proceso. Ej.:

- a) El peso equivalente del permanganato de potasio actuando como oxidante en medio ácido será:



$$P_{eq(KMnO_4)} = \frac{158,04}{5} = 31,6 \text{ g}$$

- b) En cambio, si el permanganato de potasio actúa como oxidante en medio básico, su peso equivalente será:



$$P_{eq(KMnO_4)} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ g}$$

Se llaman **disoluciones normales** de un agente oxidante o reductor aquellas que contienen 1 equivalente-gramo de oxidante o reductor en cada litro de disolución.

Ya que 1 equivalente-gramo de reductor o de oxidante ceden y aceptan, respectivamente, el mismo número de electrones ($6,022 \cdot 10^{23} e^-$), en toda reacción redox al llegar al punto de equivalencia se ha de verificar que:

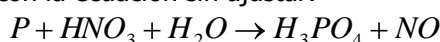
$$N^{\circ} \text{ de equivalentes de oxidante} = N^{\circ} \text{ de equivalentes de reductor}$$

Y, por tanto:

$$V_{ox} \cdot N_{ox} = V_{red} \cdot N_{red}$$

Ejercicios de aplicación:

8. El dióxido de manganeso y el yoduro de potasio reaccionan, en presencia de ácido sulfúrico, para dar sulfato de manganeso (II), yodo, sulfato de potasio y agua.
- Ajustar dicha reacción por el método del ion-electrón.
 - Determinar el peso equivalente del dióxido de manganeso y del yodo en esta reacción.
 - Calcular los gramos de yodo que se obtendrán como máximo partiendo de 1 kg de pirolusita cuya riqueza en dióxido de manganeso es del 80%.
9. ¿Qué volumen de disolución 0,1 N de ácido nítrico se necesita teóricamente para oxidar de forma total 5 gramos de fósforo, de acuerdo con la ecuación sin ajustar:



6. ELECTROQUÍMICA.

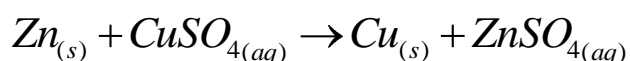
A. PILAS GALVÁNICAS O CÉLULAS GALVÁNICAS.

Hasta ahora hemos visto en qué consiste una reacción redox, y hemos aprendido a ajustar dichas reacciones, a continuación vamos a estudiar dos aplicaciones tecnológicas de este tipo de procesos: pilas galvánicas y celdas electrolíticas.

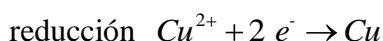
Como ya sabemos una reacción redox consiste en un intercambio de electrones entre una especie que se oxida y otra que se reduce. Ese intercambio de electrones se puede realizar poniendo en el mismo medio de reacción la forma oxidante y la reductora. Sin embargo, hay una segunda forma de proceder que consiste en hacer pasar los electrones intercambiados a través de un circuito exterior, es decir, obtener una corriente eléctrica. De estos dispositivos se ocupa la Electroquímica.

Vamos a explicar el funcionamiento de una pila galvánica, poniendo el ejemplo de la llamada *pila Daniell*.

El proceso que tiene lugar en una pila Daniell es una reacción química redox que podemos representar así:



las semirreacciones implicadas en forma iónica son las siguientes:



En la pila ambos procesos se separan sumergiendo una barra de Zn en una disolución de ZnSO_4 y en otro recipiente una barra de Cu sumergida en una disolución de CuSO_4 (figura B).

La pila funciona al conectar por el conductor exterior los dos recipientes. En el recipiente de la izquierda se produce la reacción de oxidación del Zn, como ya hemos indicado. Los electrones cedidos atraviesan el circuito llegando al recipiente de la derecha en donde se produce la reducción de los iones de Cu^{2+} que están en disolución.

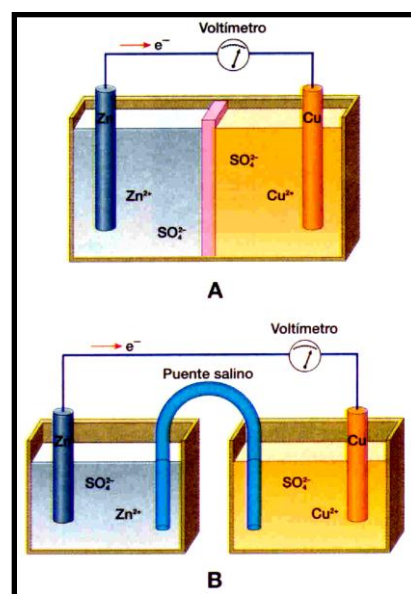
La separación de los dos procesos (oxidación y reducción) puede llevarse a cabo mediante un **tabique poroso**, o bien utilizando dos recipientes diferentes unidos mediante un **punto salino** que consiste en un tubo de vidrio en forma de U, que contiene una disolución concentrada de un electrolito inerte (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 , ...). Mediante ambos dispositivos que se consigue mantener la neutralidad eléctrica en ambos recipientes evitando la acumulación de cargas que detendría rápidamente el proceso.

Al recipiente en el que se produce la oxidación se le llama **ánodo** y constituye el **polo negativo (-)** de la pila mientras que al recipiente en que se produce la reducción se le denomina **cátodo** y constituye el **polo positivo (+)** de la pila. Y, en general, cada uno de ellos es lo que conocemos con el nombre de un **electrodo**.

B. REPRESENTACIÓN SIMBÓLICA DE UNA PILA GALVÁNICA.

Las pilas se suelen representar mediante lo que llamamos diagrama de pila. En esta notación una barra vertical representa un límite o la superficie de contacto entre dos fases, y una barra vertical doble representa un puente salino.

A la izquierda indicamos el ánodo y a la derecha el cátodo. La pila anterior se representa de la forma siguiente:



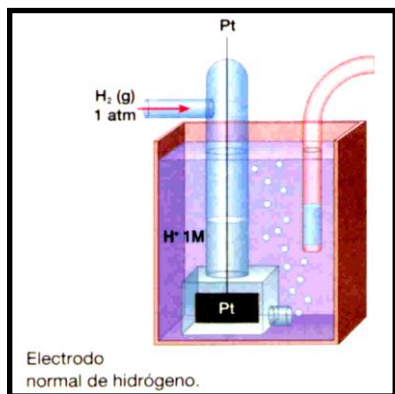


o bien indicándolo en forma iónica



7. FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA PILA. POTENCIAL DE ELECTRODO.

Si se conecta un voltímetro entre los dos electrodos de una pila aparece una **diferencia de potencial** característica llamada **fuerza electromotriz** (recordemos que la diferencia de potencial de una pila indica la energía eléctrica que suministra la pila por unidad de carga que circula entre el ánodo y el cátodo). El valor de esta **d.d.p.** depende de los sustancias que forman los electrodos, de las concentraciones de las especies iónicas, de la temperatura, etc. Esta diferencia de potencial se considera como la diferencia entre dos potenciales individuales llamados **potenciales de electrodo**. Se considera la **fuerza electromotriz** de una pila es igual al **potencial del electrodo** que actúa como **cátodo** (representado a la derecha en la notación de la pila) **menos el potencial del ánodo** (representado a la izquierda).



$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

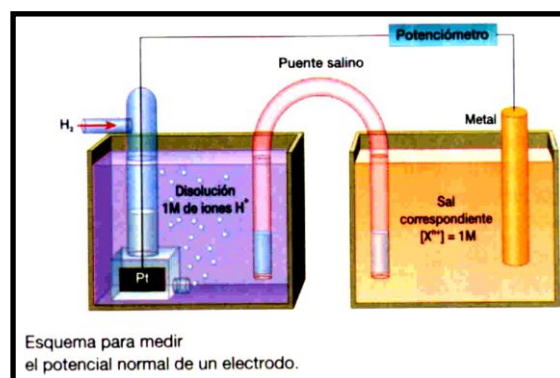
Como el movimiento de los electrones tiene lugar en el sentido de los potenciales crecientes, en el funcionamiento real de toda pila se ha de cumplir que:

$$E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ánodo}}$$

Estos potenciales de electrodo dan una idea de cómo es la tendencia (grande o pequeña) a que se produzca la correspondiente semirreacción en el electrodo.

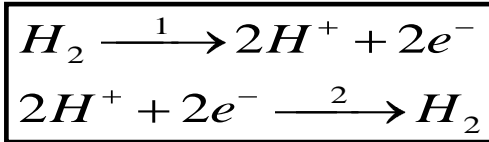
El potencial de un electrodo aislado no se puede determinar directamente, sin embargo si se puede medir fácilmente la diferencia de potencial entre dos electrodos. Lo que se hace es asignar arbitrariamente el valor 0.000 v al potencial de un **electrodo de referencia**, fácil de reproducir, que es el **electrodo normal de hidrógeno**. Este electrodo constituye el punto cero (de referencia) en una escala de potenciales que constituye la serie electroquímica de potenciales. Para determinar el potencial relativo de cualquier otro electrodo se procede de la forma siguiente:

- Se construye una pila formada por el electrodo normal de hidrógeno y el electrodo cuyo potencial se quiere medir. La diferencia de potencial de la pila será el potencial del electrodo problema ya que el potencial del electrodo de normal de hidrógeno es 0.
- Se construye una pila formada por una semicélula (electrodo) de potencial conocido y otra cuyo potencial se desea conocer. Si se mide la fuerza electromotriz del sistema, por diferencia se puede conocer el potencial desconocido.



A. POTENCIAL NORMAL O ESTANDAR DE ELECTRODO

El electrodo normal de hidrógeno está formado por un alambre de platino (platinado) sumergido en una disolución ácido $[H^+] = 1M$, y que está en contacto con $H_2(g)$ a 1 atm de presión. Las reacciones del electrodo son:



1. El electrodo actúa como ánodo.
2. El electrodo actúa como cátodo.

Los potenciales de electrodo varían con la temperatura y con las concentraciones de las sustancias implicadas, por este motivo es necesario establecer un conjunto de condiciones para obtener unos potenciales estándar para cada electrodo. Estas condiciones son:

- Las concentraciones de todas las especies implicadas en el proceso deben ser iguales a 1 M.
- La temperatura debe ser 298 K ó 25 °C. De esta forma, y si se refiere el sistema al electrodo normal de hidrógeno se obtiene una serie de potenciales de electrodo que constituyen la serie electroquímica de potenciales.

SERIE ELECTROMOTRIZ DE LOS ELEMENTOS

Elemento	Par redox	Semirreacción de electrodo	E° (V)
Litio	Li ⁺ /Li	Li ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Li	-3,05
Rubidio	Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Rb	-2,99
Potasio	K ⁺ /K	K ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ K	-2,92
Bario	Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ba	-2,90
Estroncio	Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Sr	-2,89
Calcio	Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ca	-2,87
Sodio	Na ⁺ /Na	Na ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Na	-2,71
Magnesio	Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Mg	-2,34
Aluminio	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Al	-1,67
Cinc	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Zn	-0,76
Cromo	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Cr	-0,71
Hierro (II)	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Fe	-0,44
Cadmio	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cd	-0,40
Cobalto	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Co	-0,28
Níquel	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ni	-0,25
Estaño	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Sn	-0,14
Plomo	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pb	-0,13
Hierro (III)	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Fe	-0,04
Hidrógeno	H ⁺ /H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂	0,00
Cobre (II)	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cu	+0,34
Oxígeno	O ₂ /OH ⁻	O ₂ + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ 4 OH ⁻	+0,40
Cobre (I)	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Cu	+0,52
Yodo	I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 I ⁻	+0,54
Plata	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Ag	+0,80
Mercurio	Hg ²⁺ /Hg	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pb	+0,81
Bromo	Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 Br ⁻	+1,06
Cloro	Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 Cl ⁻	+1,36
Oro (III)	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Au	+1,42
Platino	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pt	+1,60
Oro (I)	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Au	+1,68
Flúor	F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 F ⁻	+2,85

POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN DE IONES CON DISTINTOS NÚMEROS DE OXIDACIÓN

Par	Semirreacción de electrodo	E° (V)
Eu ³⁺ /Eu ²⁺	Eu ³⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Eu ²⁺	-0,43
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	Cr ³⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Cr ²⁺	-0,41
V ³⁺ /V ²⁺	V ³⁺ + 1 e ⁻ ⇌ V ²⁺	-0,20
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Sn ²⁺	+0,15
Cu ²⁺ /Cu ⁺	Cu ²⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Cu ⁺	+0,17
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0,77
Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	2 Hg ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	+0,92
Tl ³⁺ /Tl ⁺	Tl ³⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Tl ⁺	+1,25
Au ³⁺ /Au ⁺	Au ³⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Au ⁺	+1,30
Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺	Pb ⁴⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pb ²⁺	+1,45
Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Mn ³⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Mn ²⁺	+1,51
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Ce ³⁺	+1,61
Co ³⁺ /Co ²⁺	Co ³⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Co ²⁺	+1,64

PODER REDUCTOR

PODER OXIDANTE

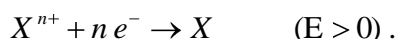
ALGUNAS SEMIRREACCIONES REDOX COMPLEJAS

	Semirreacción de electrodo	E° (V)
En disolución ácida	H ₃ PO ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₃ PO ₂ + H ₂ O	-0,59
	H ₃ PO ₄ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₃ PO ₃ + H ₂ O	-0,20
	SO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ SO ₂ + 2 H ₂ O	+0,20
	H ₂ SO ₃ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ ⇌ S + 3 H ₂ O	+0,45
	H ₃ AsO ₄ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ HAsO ₂ + 2 H ₂ O	+0,56
	NO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ NO ₂ + H ₂ O	+0,80
	HNO ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ HNO ₂ + H ₂ O	+0,93
	NO ₃ ⁻ + 4 H ⁺ + 3 e ⁻ ⇌ NO + 2 H ₂ O	+0,96
	ClO ₄ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+1,00
	IO ₃ ⁻ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻ ⇌ I ⁻ + 3 H ₂ O	+1,20
	IO ₃ ⁻ + 6 H ⁺ + 5 e ⁻ ⇌ $\frac{1}{2}$ I ₂ + 3 H ₂ O	+1,21
	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂ O	+1,23
	ClO ₃ ⁻ + 3 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ HClO ₂ + H ₂ O	+1,23
	MnO ₂ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	+1,28
	CrO ₄ ²⁻ + 8 H ⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Cr ³⁺ + 4 H ₂ O	+1,30
	HBrO + H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Br ⁻ + H ₂ O	+1,33
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ + 6 e ⁻ ⇌ 2 Cr ³⁺ + 7 H ₂ O	+1,33
	BrO ₃ ⁻ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻ ⇌ Br ⁻ + 3 H ₂ O	+1,44
	HIO + H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ I ⁻ + H ₂ O	+1,45
	ClO ₃ ⁻ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 3 H ₂ O	+1,45
	PbO ₂ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pb ²⁺ + 2 H ₂ O	+1,46
	ClO ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + H ₂ O	+1,46
	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5 e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	+1,51
ClO ₂ ⁻ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 2 H ₂ O	+1,56	
ClO ⁻ + 2 H ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ $\frac{1}{2}$ Cl ₂ + H ₂ O	+1,63	
MnO ₄ ⁻ + 4 H ⁺ + 3 e ⁻ ⇌ MnO ₂ + 2 H ₂ O	+1,67	
H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	+1,77	
O ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ O ₂ + H ₂ O	+2,07	
En disolución básica	Cu(OH) ₂ + 2 e ⁻ ⇌ Cu + 2 OH ⁻	-3,03
	Mg(OH) ₂ + 2 e ⁻ ⇌ Mg + 2 OH ⁻	-2,69
	Mn(OH) ₂ + 2 e ⁻ ⇌ Mn + 2 OH ⁻	-1,55
	Zn(OH) ₂ + 2 e ⁻ ⇌ Zn + 2 OH ⁻	-1,25
	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ SO ₃ ²⁻ + 2 OH ⁻	-0,93
	Fe(OH) ₂ + 2 e ⁻ ⇌ Fe + 2 OH ⁻	-0,88
	Cd(OH) ₂ + 2 e ⁻ ⇌ Cd + 2 OH ⁻	-0,81
	Fe(OH) ₃ + 1 e ⁻ ⇌ Fe(OH) ₂ + OH ⁻	-0,56
	MnO ₂ + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ Mn(OH) ₂ + 2 OH ⁻	-0,05
	CrO ₄ ²⁻ + 4 H ₂ O + 3 e ⁻ ⇌ Cr(OH) ₃ + 5 OH ⁻	+0,13
	MnO ₄ ²⁻ + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ MnO ₂ + 4 OH ⁻	+0,60
ClO ⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 2 OH ⁻	+0,89	

PODER REDUCTOR

PODER OXIDANTE

Según el convenio de la *I.U.P.A.C.*, los potenciales de electrodo han de ser potenciales de reducción, es decir, que miden la tendencia a que en el electrodo problema se de el proceso de reducción funcionando como cátodo en una célula galvánica (pila):

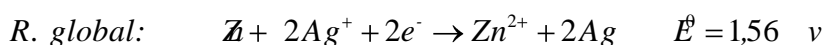
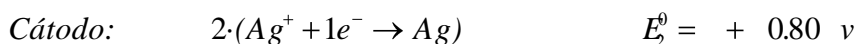
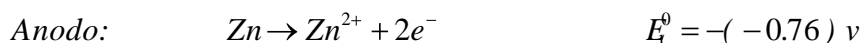
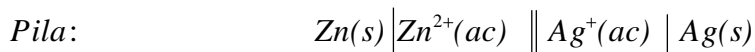


B. APLICACIONES DE LA TABLA DE POTENCIALES DE ELECTRODO.

- Cuanto más elevado sea el potencial de reducción de un elemento, mayor será su tendencia a reducirse; es decir, su carácter oxidante, y viceversa. El análisis de la serie electroquímica de elementos pone de manifiesto que el mejor oxidante es el flúor y el mejor reductor el litio.
- Se puede predecir el proceso redox que tendrá lugar cuando se construya una pila con dos electrodos dados, ya que el par redox que tenga un mayor potencial (más positivo) actuará como cátodo, en él tendrá lugar la semirreacción de reducción y el de menor potencial será el que actúe como ánodo, en él ocurrirá la semirreacción de oxidación.

Ej.: Se dispone de los electrodos normales de cinc y plata cuyos potenciales (normales) de reducción son: $Zn^{2+}/Zn = -0.76 \text{ v}$ | | $Ag^{+}/Ag = 0.80 \text{ v}$

El potencial del electrodo de cinc es menor que el de plata por tanto actuará como ánodo (semirreacción de oxidación) y el electrodo de plata lo hará como cátodo (semirreacción de reducción):



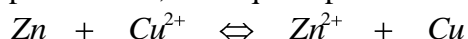
Debe tenerse en cuenta que **al multiplicar una semirreacción redox por un número n, la intensidad de la corriente sería n veces mayor, pero su potencial permanece constante.**

Ejercicios de aplicación.

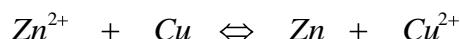
- ¿Será capaz el dicromato de potasio, en medio ácido, de oxidar, en condiciones estándar, el yoduro a yodo? Escribir las correspondientes semirreacciones y calcular el potencial de la pila construida con estos dos pares redox.
- Teniendo en cuenta los potenciales normales de reducción de los pares Ag^{+}/Ag y Ni^{2+}/Ni que aparecen en las tablas anteriores, ¿podríamos construir una pila con los electrodos de plata y níquel? En caso afirmativo, hacer un esquema de la misma, indicando:
 - ¿Qué electrodo actúa de ánodo y cuál de cátodo?
 - ¿Cuál es la fuerza electromotriz de la pila en condiciones estándar?
- ¿Quién es más oxidante: el anión $Cr_2O_7^{2-}$ o el MnO_4^{-} ? ¿Quién es más reductor el Cl^{-} o el Br^{-} ?
- Indica razonadamente si es posible guardar disoluciones de níquel en recipientes de plata.

8. ELECTRÓLISIS

Si a los dos electrodos de una pila Daniell, en la que espontáneamente se verifica la reacción:



se aplica una diferencia de potencial progresivamente creciente que se oponga a la pila, se puede observar cómo la intensidad de corriente que la atraviesa va disminuyendo, hasta que llega un momento en que se anula. Esto sucederá cuando la diferencia de potencial aplicada sea igual a la de la pila. Si se incrementa todavía más la diferencia de potencial, el sentido de la corriente se invierte, y también el de la reacción, que ahora será:



Se ha logrado de esta manera verificar una reacción redox imposible de producirse espontáneamente. El fenómeno recibe el nombre de **electrólisis**, que se puede definir de la siguiente manera:

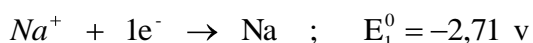
La electrólisis consiste en la realización, por medio del suministro de energía eléctrica, de una reacción redox imposible de verificar termodinámicamente de una forma espontánea.

ANALOGÍAS Y DIFERENCIAS ENTRE LAS PILAS Y LAS CUBAS ELECTROLÍTICAS		
	PILAS	CUBAS ELECTROLÍTICAS
Transformación Energética.	E. química → E. eléctrica	E. eléctrica → E. química
Electrodo Positivo.	Cátodo (reducción)	Ánodo (oxidación)
Electrodo Negativo.	Ánodo (oxidación)	Cátodo (reducción)

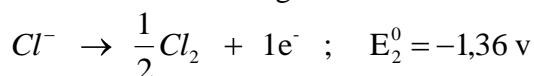
El dispositivo experimental en el que se lleva a cabo la electrólisis se denomina **cuba electrolítica**, y en ella se veifica la transformación de energía eléctrica en química. También en este caso los electrodos reciben el nombre de ánodo y cátodo, pero, al contrario que en las pilas, el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo el negativo.

A. ELECTRÓLISIS DE UNA SAL FUNDIDA

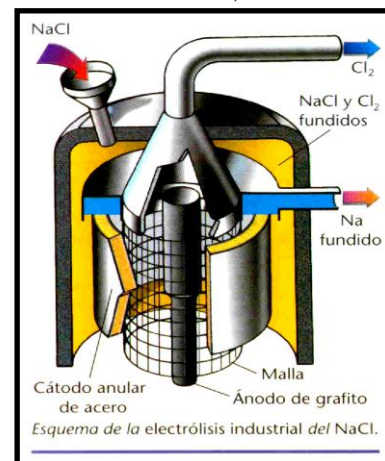
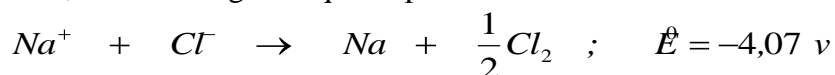
Si en una cuba electrolítica con electrodos inertes de grafito o de platino, conectados a un generador de corriente continua, introducimos, por ejemplo cloruro de sodio fundido, los iones Na^+ serán atraídos por el cátodo y los Cl^- por el ánodo, y al entrar en contacto con ambos electrodos, si la diferencia de potencial entre ellos es suficiente, neutralizarán sus cargas eléctricas, depositándose el sodio en forma metálica sobre el cátodo:



y desprendiéndose en el ánodo cloro gaseoso:



Por tanto, la reacción global que se produce en la cuba electrolítica es:



B. ELECTRÓLISIS DE UNA DISOLUCIÓN ACUOSA DE UNA SAL.

La electrólisis de disoluciones acuosas suelen ser más difíciles de interpretar, debido a la presencia de los iones H^+ y OH^- , procedentes de la ionización del agua y que en algunos casos se pueden descargar en los electrodos preferentemente a los iones producidos en la disociación de la sal.

Ejemplos de electrólisis de disoluciones acuosas son:

- Electrólisis de una disolución acuosa 1 M de cloruro de cobre (II).

El Potencial de reducción $E^0 (Cu^{2+} / Cu) = +0,34$ v en condiciones estándar, está por debajo del hidrógeno en la serie electroquímica, por tanto, en el cátodo se deposita cobre.

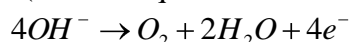
En el ánodo se desprende cloro.

- Electrolisis de una disolución acuosa 1 M de cloruro de sodio.

En el ánodo se desprende cloro y en el cátodo se desprende hidrógeno ya que el potencial de reducción del sodio es $-2,72$ v (se encuentra por encima del hidrógeno en la serie electroquímica). La disolución se enriquece, a medida que progresa la electrólisis, en hidróxido de sodio.

- Electrólisis de disoluciones acuosas de sulfatos o nitratos de metales muy activos (alcalinos).

En el cátodo se desprende hidrógeno (en lugar del metal) y en el ánodo se desprende oxígeno (debido a que los aniones de la sal no son oxidables) según la semirreacción:



C. LEYES DE FARADAY.

Michael Faraday (1791-1867) fue un brillante químico inglés discípulo de Humphry Davy. Faraday destinó gran parte de su labor al estudio de los efectos químicos de la corriente eléctrica y formuló las leyes fundamentales de la electrolisis:

- **Primera ley de Faraday.**

Las masas de las sustancias depositadas o liberadas en cada electrodo durante una electrolisis son proporcionales a la cantidad de electricidad que ha pasado a través de la celda electrolítica.

- **Segunda ley de Faraday.**

Las masas de distintas sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes.

El significado de ambas leyes se puede resumir en la expresión:

$$m = E_q \cdot I \cdot t = \frac{Meq \cdot I \cdot t}{F} \quad F = 96500 C$$

Donde: m: masa depositada (en gramos).

E_q : equivalente electroquímico (g / C).

I : intensidad de la corriente (A).

t : tiempo (s).

La constante E_q o equivalente electroquímico es típica de cada sustancia y representa la masa de sustancia depositada por el paso de 1 C (1 Culombio) de electricidad.

Por otro lado, se denomina equivalente-gramo de una sustancia a la masa de dicha sustancia que se deposita por el paso de 1 mol de electrones.

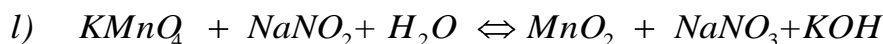
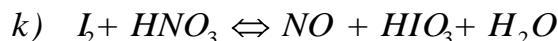
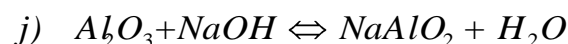
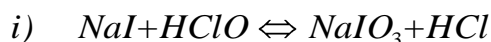
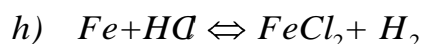
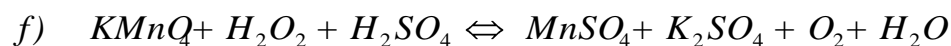
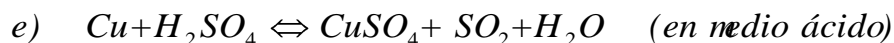
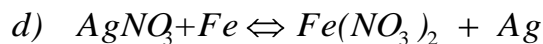
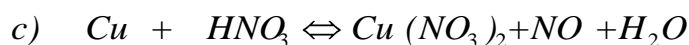
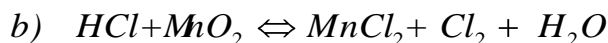
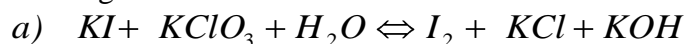
La cantidad de electricidad que corresponde a 1 mol de electrones se denomina Faraday y equivale, aproximadamente, a 96.500 C.

Ejercicios de aplicación

14. Expresar el valor del equivalente-gramo y del equivalente electroquímico de la plata, el cobre y el aluminio. Las masas atómicas de estos elementos son 107,87; 63,54; 26,98 respectivamente.
15. Calcula la masa de níquel depositada sobre el cátodo y el volumen de cloro (medido en condiciones normales) que se desprende en el ánodo en una electrólisis de $NiCl_2$ cuando pasa una corriente de 0,1 A durante 20 h. Datos: m_{Cl} : 35,45 y m_{Ni} : 58,71.
16. Se desea conocer la intensidad de la corriente necesaria para depositar en 2 horas la plata contenida en 50 ml de una disolución de nitrato de plata, de la cual 20 ml produce 0,56 g de precipitado de cloruro de plata, al tratarlos con suficiente cantidad de ácido clorhídrico.

CUESTIONES Y PROBLEMAS

1. Ajusta las siguientes reacciones redox:



2. Para la siguiente reacción: $2 HI + H_2SO_4 \rightleftharpoons I_2 + SO_2 + 2 H_2O$

Indica:

- Cuál es el oxidante y el reductor.
- Qué átomos se oxidan y cuáles se reducen.
- Cuales son los pares redox que intervienen en la reacción.

3. Predecir la f.e.m. de las pilas formadas por los siguientes electrodos normales, indicando en cada caso el que hace de ánodo y cátodo: hierro y aluminio, cloro y cobre. Escribe las dos reacciones globales.

4. Contesta de forma razonada las siguientes cuestiones, usando los datos de la serie electroquímica.

- ¿Reaccionará el Zn metálico con los iones H^+ ?
- ¿Reacciona el Cu metálico con los iones H^+ ?
- ¿Podríamos oxidar el yoduro a I_2 usando dicromato potásico?

5. En dos vasos que contienen una disolución acuosa de $CuSO_4$ se introduce una varilla de hierro, en el primero, y una de plata en el segundo. ¿Tendrá lugar alguna reacción? Escribe las correspondientes ecuaciones.

6. En una disolución acuosa de $FeSO_4$ se hace burbujear Cl_2 gaseoso. ¿Se oxidarán los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} . Escribe la reacción que tendría lugar indicando su potencial normal.

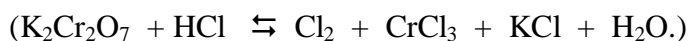
7. El $K_2Cr_2O_7$ oxida al yoduro potásico en medio ácido sulfúrico originándose sulfato potásico, sulfato de cromo (III) y yodo. A partir de la reacción completa ajustada, indica qué volumen mínimo de disolución 0.1 M de dicromato potásico se necesita para obtener 5g de yodo. $M(I_2) = 126.9$

8. El permanganato potásico oxida al sulfato de hierro (II) en medio ácido sulfúrico, para dar sulfato de manganeso (II), sulfato de hierro (III) y agua. ¿Qué volumen de disolución 0.02 molar de permanganato potásico se requiere para oxidar 40 ml de sulfato de hierro (II) 0.1 M ?

9. Indica cuál de estas reacciones redox van a producirse de forma espontánea:
- $\text{Fe}_2^+ + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3^+ + \text{Cl}^-$
 - $\text{Fe}_2^+ + \frac{1}{2}\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3^+ + \text{I}^-$
10. El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno (gas) dando azufre y monóxido de nitrógeno.
- Escribe la reacción ajustada.
 - Determina el volumen de sulfuro de hidrógeno medido a 60°C y 1 atm de presión necesario para reaccionar con 500 ml de una disolución de ácido nítrico 0,2 molar.

REACCIONES REDOX

11. Calcular el volumen de una disolución 0.25 M de Dicromato potásico que se necesitará para oxidar a yodo, el yoduro potásico contenido en 500 cc de una disolución 0.05 M de KI. Según el siguiente proceso: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$.
12. El yodo se obtiene industrialmente a partir de KIO_3 mediante su reducción con Dióxido de Azufre. Calcular el volumen de este gas, medido en C.N., que habría que utilizar para obtener 20g de yodo.
13. Se toman 0.6465g de una muestra de mineral de Fe y se ataca con un exceso de una disolución de HCl, pasando todo el Fe a la disolución en forma de FeCl_2 . Esta disolución se valora con otra de 0.093 N de KMnO_4 necesitando 80.1 cc para llegar al punto de equivalencia. Calcular el % de Fe en el mineral. La reacción de valoración es la siguiente: $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.
14. El MnO_2 y el KI reaccionan, en presencia de ácido sulfúrico, para dar sulfato de manganeso(II) y yodo como productos principales, además de sulfato de potasio y agua.
- Ajustar dicha reacción por el método del ión-electrón.
 - Determinar el peso equivalente del MnO_2 y del yodo en esta reacción.
 - Los gramos de yodo que se obtendrán partiendo de 200g de pirolusita, cuya riqueza en dióxido de Mn es del 75%.
- $$\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$$
15. ¿Qué volumen de disolución 0.1M de ácido nítrico se necesita para oxidar 5g de fósforo y dar ácido ortofósforico y NO.?
- $$\text{P} + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$$
16. La reacción entre el permanganato potásico y el yoduro potásico en presencia de hidróxido potásico, en disolución acuosa, conduce a la formación del Manganato potásico, KIO y agua.
- Razonar qué sustancia actúa como oxidante y cuál como reductor.
 - Determina el peso equivalente del agente reductor.
- $$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KIO} + \text{H}_2\text{O}$$
17. Formular y ajustar la ecuación redox según la cual el Sn metálico reacciona con el ácido nítrico en disolución acuosa para dar dióxido de estaño, dióxido de nitrógeno y agua. ¿Cuál será la normalidad, en este caso, de una disolución de ácido nítrico 0.5 M?.
- $$\text{Sn} + \text{HNO}_3$$
18. Cuando el ácido clorhídrico reacciona con el dicromato potásico, se obtiene cloro molecular, cloruro de cromo(III), cloruro potásico y agua:
- Ajustar la reacción
 - Hallar la masa de dicromato que se necesita para obtener 100g de KCl, si el rendimiento es del 60%.



19. 100g de una aleación contiene 85g de Cu y 15g de Au. Para recuperar el Oro, se disuelve el Cu por tratamiento de la aleación con ácido nítrico, formándose nitrato de cobre(II) agua y NO_2 . Calcular:
- El peso de nitrato de cobre(II) que se forma.
 - El volumen mínimo de disolución de ácido nítrico 5M que se necesita para disolver todo el cobre.
 - El volumen de óxido de Nitrogeno(IV) medido a 30°C y 1 atm de P, que se desprende al disolver todo el cobre.
20. Considerar una mezcla de óxidos de Fe (II y III). Se disuelven 0.3g de esta muestra en un exceso de ácido sulfúrico diluido y al valorar la disolución obtenida se consumen 14 ml de una disolución de permanganato potásico 0.03 M, de manera que el permanganato pasó a Mn(II). Calcular el % de cada óxido en la muestra. En la reacción de valoración se oxida el sulfato de hierro (II) en presencia ácido sulfúrico y permanganato de potasio obteniéndose sulfato de manganeso (II) sulfato férrico, sulfato potásico y agua.
21. En disolución acuosa en medio ácido, el sulfito reacciona con el yodato obteniéndose sulfato, yodo y agua. Calcular:
- Realizar el ajuste de la reacción.
 - Cuando una disolución que contiene 0.5g de yodato sódico reacciona con 100 cc de una disolución de sulfito sódico 0.1 M, establecer la masa de yodo obtenida.

ELECTROLISIS

22. Una disolución de Sulfato cúprico se electroliza con una corriente constante durante 4 horas, depositándose en el cátodo 16.587g de Cu metálico. Calcular la I de la corriente utilizada.
23. Al pasar una determinada corriente por una disolución de Nitrato de plata se deposita 0.093g de Ag. ¿Qué volumen de Hidrogeno, medido en C.N., se desprende si la misma cantidad de corriente pasa por una disolución de ácido sulfúrico?
24. Una disolución de Sulfato de Zn(II) se electroliza con una corriente de 10A. A los 15 minutos se han depositado en el cátodo 3.6485g de Zn. Calcular el peso atómico del mismo.
25. Para platear un objeto se necesitan 40g de Ag. si la electrólisis se realiza con una corriente de 2A, determinar el tiempo que será necesario invertir.
26. Una disolución de una sal desconocida de Pd se electroliza durante una hora, con una corriente de 3A. En el cátodo se obtienen 2.977g de este metal. ¿Cuál es la carga de los iones de Pd en la disolución?
27. Por electrólisis de una disolución concentrada de KCl se obtienen cloro e hidrogeno en cada electrodo. Se hace pasar durante 30 minutos una corriente de 5A por una célula electrolítica de esta disolución. Establecer:
- Escribir las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y el cátodo.
 - El volumen, en C.N. de los gases obtenidos, y la masa de KOH que se forma.