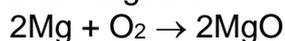


Reacciones de Transferencia de Electrones

TEMA 7: REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

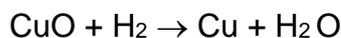
1 CONCEPTO DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Tradicionalmente, se había reservado el concepto de **oxidación** a reacciones en las que había **ganancia** o **fijación** de oxígeno:



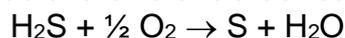
llamándose **oxidantes** a los cuerpos que ceden oxígeno ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$).

De la misma forma, existen reacciones donde **disminuye** la proporción de oxígeno, proceso que se conoce como **reducción**:

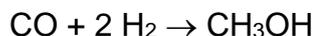


denominándose **reductores** a aquellos cuerpos que captan oxígeno (H_2 , C).

El concepto se amplió debido a la existencia de reacciones del tipo:



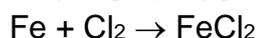
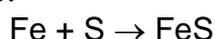
donde existe eliminación de hidrógeno (**deshidrogenación**), y que implica oxidación, mientras que en reacciones como:



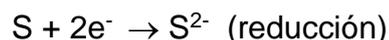
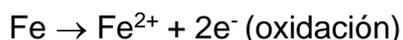
la adición de hidrógeno (**hidrogenación**), implica reducción.

Por tanto, en la primera ampliación se considera que toda reacción de hidrogenación es un proceso de reducción, y de oxidación toda deshidrogenación.

Ante reacciones químicas como:



donde no intervienen oxígeno o hidrógeno, y dada su semejanza con las estudiadas con anterioridad, se llegó a la conclusión de ampliar los conceptos de oxidación y reducción, teniendo en cuenta sólo el **fenómeno electrónico**, así, en la reacción anterior, el hierro, en estado natural, cede dos electrones (oxidación) que son captados por el azufre (reducción):



Concluimos que: **hay oxidación siempre que un átomo o grupo de ellos, pierde electrones (o aumenta sus cargas positivas), mientras la reducción consiste en la ganancia de electrones (o disminución de cargas positivas).**

De las anteriores definiciones se deduce que **toda oxidación va unida a una reducción.**

Podemos redefinir los conceptos de oxidante y reductor, en el primer caso es toda especie química, que, **captando electrones**, produce la oxidación de otra,

Reacciones de Transferencia de Electrones

Para facilitar este tipo de casos, se introdujo el concepto de número de oxidación o valencia electrónica: **número de oxidación de un elemento en un compuesto es la carga que tendría un átomo de ese elemento si el compuesto del que forma parte estuviese constituido por iones.**

Para la asignación del número de oxidación, seguiremos las siguientes reglas sencillas:

- ① El número de oxidación de cualquier elemento en estado natural (atómico o molecular) es **cero**.
- ② El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es **-2**, excepto en los peróxidos, que es **-1**, en los superóxidos (**-1/2**) y en sus combinaciones con el flúor, que es **+2**.
- ③ El hidrógeno combinado con elementos electronegativos tiene de número de oxidación **+1**; combinado con elementos electropositivos, **-1**.
- ④ El número de oxidación de los metales alcalinos en sus compuestos es siempre **+1**, y el de los metales alcalinotérreos, **+2**.
- ⑤ En los haluros el número de oxidación del halógeno es **-1**.
- ⑥ La suma algebraica de los número de oxidación de todos los átomos que forman una molécula es **cero**, y si se trata de un ion complejo, es igual a la carga del ion.

Ejercicio 2.- Hallar el número de oxidación del cloro en el clorato de potasio.

Ejercicio 3.- Hallar el número de oxidación del cromo en el anión dicromato.

Ejercicio 4.- Calcular el número de oxidación del carbono en el propanotriol.

En la reacción anterior del cloro y carbono, hemos asignado sus correspondientes números de oxidación:



Observamos que tanto carbono como el del cloro varían sus números de oxidación, se trata, sin duda, de una reacción redox.

En toda reacción redox siempre tiene lugar una variación en el número de oxidación de algún elemento.

Establecemos que, cuando un elemento se **oxida**, **augmenta** su número de oxidación y se **reduce** cuando su número de oxidación **disminuye**.

Ejercicio 5.- Dadas las siguientes reacciones:

- a) $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- b) $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- c) $2 \text{H}_2 \text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

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

Reacciones de Transferencia de Electrones

Destacar que el concepto de número de oxidación es distinto del de valencia (número de enlaces que puede formar un elemento determinado), aunque puedan coincidir en ocasiones. Por ejemplo, el carbono es **tetravalente**, sin embargo en los compuestos: CH₄; CH₃OH; CH₂O; HCOOH; CCl₄; sus números de oxidación son, respectivamente: -4, -2, 0, +2 y +4.

La analogía entre ambos conceptos surge de que ambas propiedades están basadas en la **estructura electrónica** de los átomos.

Un precipitado de una sal puede disolverse por un proceso redox que cambie el número de oxidación de uno de sus iones. Por ejemplo, el CuS no se disuelve ni en ácido clorhídrico ni en ácido sulfúrico diluido, pero sí en ácido nítrico diluido, pues este ácido oxida los escasos iones S²⁻ en disolución, provocando la disolución del CuS:



3 AJUSTE DE ECUACIONES REDOX

En toda reacción química ha de cumplirse la ley de conservación de la masa o ley de Lavoisier, y además, en las reacciones redox, se debe cumplir que:

① 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**).

② 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.

Para ajustar una ecuación redox suelen seguirse dos métodos, en ambos es necesaria la correcta formulación de los compuestos:

❶ **Método del número de oxidación:** este método se basa en que el número de electrones que pierden los átomos reductores sea igual al que ganan los oxidantes. Se siguen los siguientes pasos:

① Una vez formulada la reacción se determina el número de oxidación de cada uno de los átomos que en ella intervienen.

② Reconocer qué elementos se oxidan y cuáles se reducen, escribiendo las semiecuaciones de la oxidación y de la reducción de estos elementos. En las semirreacciones se escriben sólo los átomos que cambian su número de oxidación sin tener en cuenta el subíndice que tienen en la molécula, con excepción de los elementos en estado natural donde sí se escribe su fórmula molecular, cuando procede.

③ Multiplicar las semiecuaciones de oxidación y de reducción por un número tal que iguale en ambas el número de electrones cedidos o captados.

④ Sumar las dos semiecuaciones para obtener la ecuación redox total.

⑤ Si en la ecuación intervienen, además, elementos que no se oxidan ni reducen, se ajustan por tanteo.

Ejercicio 6.- Ajustar por el método del número de oxidación, las siguientes ecuaciones:

Reacciones de Transferencia de Electrones

- a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$
- b) $\text{KCl} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

⊗ Método del ion-electrón:

El método del número de oxidación resulta útil para ajustar reacciones redox que no tienen lugar en disolución acuosa, aunque resulta artificioso, pues se hace intervenir a iones que no existen realmente.

Un método más real, aplicable a todas las reacciones redox en disoluciones acuosas es el método del ion-electrón.

Según que la reacción tenga lugar en medio ácido o básico, distinguiremos entre:

❖ **En medio ácido:** seguiremos los siguientes pasos:

① Formular las semiecuaciones correspondientes a la oxidación y a la reducción. Debe aparecer sólo los iones o especies que contienen los elementos que se van a oxidar o reducir. Los ácidos, hidróxidos y sales se separan en sus aniones y sus cationes correspondientes. Los óxidos no se separan y los elementos químicos se tratan como tales.

② Igualar en cada una de dichas ecuaciones el nº de átomos de oxígeno, añadiendo al miembro en que exista menos cantidad de este elemento, tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno haya en defecto.

③ Igualar a continuación el hidrógeno, añadiendo al miembro en que esté en defecto el hidrógeno necesario en forma de iones H^+ .

④ Ajustar estas semiecuaciones electrónicamente, de manera que haya el mismo número de cargas eléctricas en los dos miembros, lo cual se logra añadiendo el número necesario de electrones.

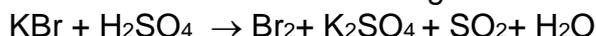
⑤ Multiplicar las semiecuaciones de oxidación y reducción por un número tal que iguale en ambas el número de electrones cedidos o captados.

⑥ Sumar las dos semiecuaciones para obtener la **ecuación redox iónica total**.

Ejercicio 7.- En disoluciones ácidas el ión dicromato oxida al ion Fe^{2+} a Fe^{3+} y él pasa a ion Cr^{3+} más agua:

- a) Formular y ajustar, por el método ion-electrón, la correspondiente ecuación iónica global.
- b) Formular la ecuación molecular correspondiente a la oxidación del sulfato de hierro (II) por dicromato de potasio, dando sulfato de hierro (III), sulfato de potasio, sulfato de cromo (III) y agua. El ácido añadido es sulfúrico.

Ejercicio 8.- Ajustar, por el método ion-electrón, la reacción del bromuro de potasio con ácido sulfúrico concentrado según la reacción:



❖ **En medio básico:** se hace de forma análoga que en medio ácido, con la única diferencia siguiente:

Reacciones de Transferencia de Electrones

Para igualar el oxígeno han de añadirse tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno existan en exceso en ese miembro de la ecuación; en el otro miembro (donde el oxígeno está en defecto) se añadirá doble número de iones OH^- .

Un método alternativo para ajustar reacciones en medio básico, consiste en ajustarlas igual que si estuvieran en medio ácido, añadiendo al final (después del ajuste), en ambos miembros de la ecuación, tantos iones OH^- como protones hayan resultado del ajuste anterior. Así, en el miembro donde estuviesen los protones, al sumar OH^- , se convertirán en moléculas de agua; y en el otro miembro quedarán como OH^- , con lo que habremos basicado el medio. Posteriormente se vuelve a contabilizar el agua por si fuera necesario volver a ajustarla. El resultado es el mismo por ambos métodos.

Ejercicio 9.- 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, yodato de potasio y agua. Ajustar la reacción por el método de ion-electrón.

Ejercicio 10.- Ajustar, por el método del ion-electrón, la reacción redox:



4 CONSIDERACIONES SOBRE LAS REACCIONES REDOX

① Si un elemento (aislado o formando parte de un compuesto) se encuentra en su estado de oxidación más bajo, no podrá actuar como oxidante, ya que no puede reducirse más. Si se encuentra en su estado de oxidación superior, no puede actuar como reductor. Por ejemplo, el nitrógeno en el amoníaco (número de oxidación= -3), sólo puede ser reductor, mientras que en los nitratos (número de oxidación= +5), sólo puede actuar como oxidante.

② Si un elemento se encuentra en estado de oxidación intermedio, como el 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 al que se enfrente. Un caso típico es el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, donde, según el pH:

En medio ácido	Como oxidante	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
	Como reductor	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
En medio básico	Como oxidante	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
	Como reductor	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

Ejercicio 11.- Para la siguiente reacción:



a) Ajuste las reacciones iónica y molecular por el método del ion-electrón (medio básico).

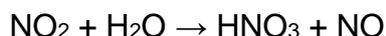
Reacciones de Transferencia de Electrones

b) Calcule la masa de clorato de potasio (KClO_3) que se necesitará para obtener 15 gramos de yodo (I_2).

Datos de masas atómicas relativas: $\text{K}=39$; $\text{O}=16$; $\text{I}=127$; $\text{Cl}=35,5$

③ Un mismo elemento, en estado de oxidación intermedio, puede, a la vez, oxidarse y reducirse, dando dos compuestos distintos, pero en diferentes estados de oxidación (**dismutación**).

Ejercicio 12.- Ajustar, por el método del número de oxidación y por el método del ión-electrón, la reacción redox siguiente:



5 EQUIVALENTE REDOX. VALORACIONES 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 forma análoga al peso equivalente, definimos: **equivalente-gramo** de un agente **reductor** es el 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 a 1 equivalente-gramo de hidrógeno.

Equivalente-gramo de un agente **oxidante** es el 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 a 1 equivalente-gramo de hidrógeno.

Se deduce que el peso equivalente de una sustancia coincide numéricamente con su masa molar, atómica o iónica entre el nº de moles de electrones ganados o perdidos en el proceso.

Ejercicio 13.- Hallar el peso equivalente del dicloruro de estaño cuando se oxida a tetracloruro de estaño.

Las disoluciones normales (1 N) de un agente oxidante o reductor contienen 1 equivalente-gramo de oxidante o reductor en cada litro de disolución. De forma análoga a las valoraciones ácido-base, en las **valoraciones redox**, se ha de cumplir en el punto de equivalencia que el nº de equivalentes de oxidante sea igual al de reductor:

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

En las valoraciones redox suelen usarse oxidantes como KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,... En el caso del permanganato de potasio, la valoración se llama **permanganimetría**, actuando el mismo reactivo como indicador del punto de equivalencia, pues mientras el KMnO_4 es de color **violeta intenso**, las sales de manganeso (II), Mn^{2+} , son **incoloras**.

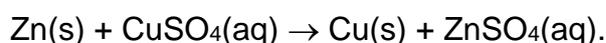
Ejercicio 14.- El dióxido de manganeso y el yoduro de potasio reaccionan, en presencia de ácido sulfúrico, para dar sulfato de manganeso (II), yodo, sulfato de potasio y agua:

Reacciones de Transferencia de Electrones

- Ajustar la reacción.
- Determinar el peso equivalente del dióxido de manganeso y del yodo en la reacción.
- Calcular los gramos de yodo que se obtendrán como máximo, partiendo de 1 kg de pirolusita, de riqueza en dióxido de manganeso del 80 %.

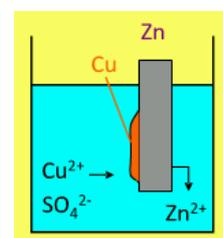
6 ELECTROQUÍMICA: PILAS GALVÁNICAS

Si se introduce una lámina de cinc, llamada **electrodo**, en una disolución acuosa de sulfato de cobre (II), se produce de forma espontánea la reacción:

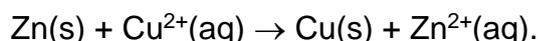


Los efectos observados a simple vista son:

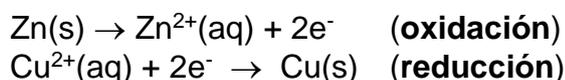
- Disolución de forma paulatina de la lámina de cinc.
- Depósito sobre la lámina de cinc de cobre metálico.
- El color azul intenso de la disolución de CuSO_4 se va haciendo más débil, hasta desaparecer.



De forma sencilla podemos expresar la reacción anterior como:



Se trata de una reacción redox, donde:



La transferencia de electrones del cinc al cobre es indetectable, pues los electrones no abandonan la lámina de cinc. La reacción es exotérmica, elevando la temperatura de la disolución.

La energía anterior puede convertirse en eléctrica si se obliga a los electrones que intervienen, a pasar a través de un circuito eléctrico exterior, antes de ser captados por los iones. Se consigue separando físicamente los dos procesos.

Este dispositivo constituye la **pila de Daniell**, en honor de su inventor J. F. Daniell (1790-1845). La separación puede hacerse por un **tabique poroso** o través de un **punte salino** (tubo en U, en cuyo interior hay una disolución concentrada de un electrolito inerte, como KCl,..); el fin de ambos medios físicos de separación es que los iones positivos o negativos puedan desplazarse de una disolución a otra, con el objetivo de conseguir la neutralidad eléctrica de las disoluciones. En caso contrario, la cubeta de la izquierda se cargaría positivamente, y de forma negativa la derecha, alcanzándose con rapidez el equilibrio.

A la izquierda se representa una pila con tabique poroso, y a la derecha una con puente salino:

Reacciones de Transferencia de Electrones

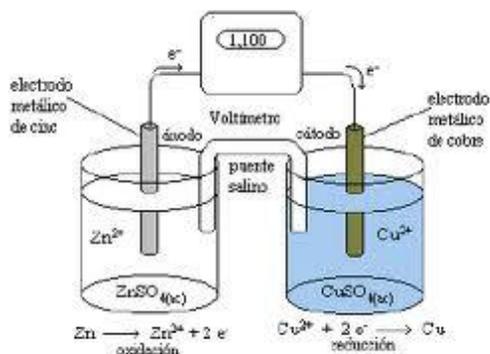
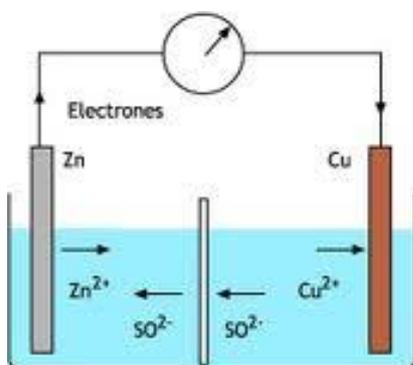


Fig.6.2. El potencial normal de la pila Zn/Cu es 1,10 V.

La pila galvánica o de Daniell se representa mediante la notación:



Y en general, para cualquier pila:

Ánodo (-) | Electrolito anódico || Electrolito catódico | Cátodo (+).

En el ánodo ocurre la oxidación, mientras en el cátodo la reducción.

6.1 POTENCIAL DE ELECTRODO. FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA PILA

Al introducir un metal en una disolución de sus iones aparece inmediatamente una diferencia de potencial entre el metal y la disolución, llamada **potencial de contacto** o **potencial de electrodo (E)**, pudiendo suceder:

① Si el potencial del metal es mayor que el de la disolución, algunos átomos pierden e^- y pasan a la disolución en forma de iones, permaneciendo los e^- en el metal. La disolución se carga positivamente y el metal de forma negativa, alcanzándose, con posterioridad el equilibrio.

② Si el potencial del metal es menor que el de la disolución, algunos iones de ésta se depositarán sobre el metal en forma atómica, quedando cargado de forma positiva el metal y negativa la disolución, llegando hasta el equilibrio, transcurrido un cierto tiempo.

El potencial de electrodo es función de la naturaleza del metal, concentración de la disolución y de la temperatura, por tratarse de un equilibrio químico.

La diferencia de potencial (d.d.p.) entre los electrodos de una pila se llama **fuerza electromotriz de la pila**:

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

El movimiento de los electrones tiene lugar en el sentido de los potenciales crecientes, por ello, en la pila ha de cumplirse que: $E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ánodo}}$.

Reacciones de Transferencia de Electrones

6.2 POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO

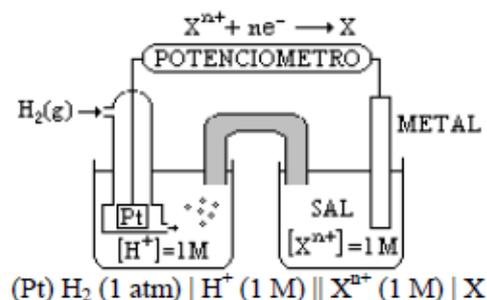
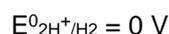
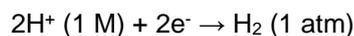
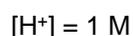
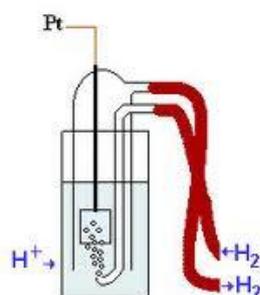
La medida del potencial de un electrodo requiere la elección de un electrodo de referencia, al que asignamos el potencial cero. Este electrodo es el **electrodo normal de hidrógeno**, formado por una lámina de platino (metal inerte), recubierta de *negro de platino* (*polvo de platino*), introducido en un tubo de vidrio, en cuyo interior se hace burbujear hidrógeno a la presión de 1 atm y a 25 °C, sumergido en una disolución de iones H^+ de concentración 1 M.

El negro de platino absorbe el hidrógeno, que en contacto con los iones H^+ de la disolución, establece el equilibrio:



La representación simbólica del electrodo: $(Pt)H_2 (1 \text{ atm}) \mid H^+ (1 \text{ M})$.

A partir de este dispositivo, podemos determinar cualquier potencial de electrodo (**potencial normal** o **estándar**, E^0), sin más que hallar la fuerza electromotriz de la pila formada por el *electrodo problema* sumergido en disolución 1 M de sus iones y el electrodo normal de hidrógeno, efectuado a 25 °C. A la izquierda, se muestra el electrodo de hidrógeno, y a la derecha el dispositivo completo de referencia:



El potencial del electrodo X será igual al valor de la fuerza electromotriz de la pila, medida potenciométricamente, pudiendo verificarse:

① Si la f.e.m. es (+), el potencial de reducción del electrodo X es también (+), y se produce, de forma espontánea, la reacción de **reducción**.

② Si dicha f.e.m. es (-), también lo es el potencial de reducción del electrodo, teniendo lugar la **oxidación**.

Ejercicio 15.- El potencial normal del electrodo de cinc es $E^0 (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$, y el potencial normal del electrodo de cobre, $E^0 (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$. Explicar el proceso redox en cada electrodo.

Reacciones de Transferencia de Electrones

Procediendo de esta forma se han obtenido los potenciales normales o estándar de los distintos electrodos o **semipilas**, que se muestran en la tabla siguiente, ordenados desde el más positivo hasta el más negativo. Esta ordenación se conoce como **serie electroquímica**.

Recordar que los potenciales de la tabla corresponden al proceso:



Cuando dicho potencial es (+), la reacción de reducción del electrodo X tiene más tendencia que la reducción del hidrógeno (\rightarrow). Si es (-), se verifica la reacción contraria (\leftarrow).

6.3 APLICACIONES DE LA TABLA DE POTENCIALES

① 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 tabla pone de manifiesto que el mejor oxidante es el flúor y el mejor reductor el litio.

TABLA DE POTENCIALES DE REDUCCIÓN A 25 °C. SERIE ELECTROQUÍMICA

	Oxidante + n e ⁻	Reductor	E ⁰ (en V)
↑ Fuerza oxidante creciente	$F_2 (g) + 2 e^-$	$2 F^-$	+2,65
	$MnO_4^- (aq) + 8 H^+ (aq) + 5 e^-$	$Mn^{2+} (aq) + 4 H_2O$	+1,51
	$Au^{3+} (aq) + 3 e^-$	$Au (s)$	+1,50
	$Cl_2 (g) + 2 e^-$	$2 Cl^- (aq)$	+1,36
	$Br_2 (l) + 2 e^-$	$2 Br^- (aq)$	+1,09
	$NO_3^- (aq) + 4 H^+ (aq) + 3 e^-$	$NO (g) + 2 H_2O (l)$	+0,96
	$Ag^+ (aq) + e^-$	$Ag (s)$	+0,80
	$Cu^{2+} (aq) + 2 e^-$	$Cu (s)$	+0,34
	$2 H^+ (aq) + 2 e^-$	$H_2 (g)$	+0,0
	$Sn^{2+} (aq) + 2 e^-$	$Sn (s)$	-0,14
	$Cd^{2+} (aq) + 2 e^-$	$Cd (s)$	-0,40
	$Zn^{2+} (aq) + 2 e^-$	$Zn (s)$	-0,76
	$Al^{3+} (aq) + 3 e^-$	$Al (s)$	-1,67
	$Mg^{2+} (aq) + 2 e^-$	$Mg (s)$	-2,38
	$Na^+ (aq) + e^-$	$Na (s)$	-2,71
	$Li^+ (aq) + e^-$	$Li (s)$	-3,05

② A partir de los potenciales de sus electrodos, podemos calcular la f.e.m. de una pila cualquiera. El potencial menor será el polo negativo (ánodo/oxidación), mientras el de mayor potencial será el positivo (cátodo/reducción). En el caso de una pila constituida por electrodos de cinc y plata:



Reacciones de Transferencia de Electrones

Es importante señalar que, aunque en la semireacción del electrodo de plata ésta se ha multiplicado por dos, **el potencial permanece constante**.

Ejercicio 16.- ¿Será capaz el dicromato de potasio, de oxidar, en condiciones estándar, el bromuro a bromo, si la reacción de reducción del dicromato en medio ácido es: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,33 \text{ V}$?

7 ELECTRÓLISIS

Si a los dos electrodos de una pila de Daniell en la que **espontáneamente** se verifica la reacción: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$; se aplica una d.d.p. progresivamente creciente que se oponga a la de la pila, podemos observar cómo la intensidad de corriente que la atraviesa va disminuyendo, hasta que llega un momento en que se anula. Esto sucederá cuando la d.d.p. aplicada sea igual a la de la pila. Si incrementamos todavía la d.d.p., el sentido de la corriente se invierte, y también el de la reacción que ahora será: $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$.

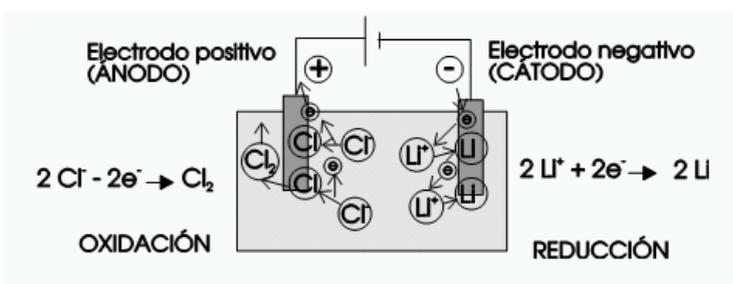
Se ha logrado una reacción redox, imposible de producirse espontáneamente; este fenómeno se conoce como electrólisis: **la electrólisis consiste en la realización, por medio del suministro de energía eléctrica, de una reacción imposible de verificar termodinámicamente de una forma espontánea**.

El dispositivo se conoce como **cuba electrolítica**, y se verifica la conversión de energía eléctrica en química. Ahora, al contrario que en las pilas, el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo el negativo:

	Pilas	Cubas electrolíticas
Transformación energética	E. química \Rightarrow E. eléctrica	E. eléctrica \Rightarrow E. química
Electrodo positivo	Cátodo (reducción)	Ánodo (oxidación)
Electrodo negativo	Ánodo (oxidación)	Cátodo (reducción)

Si en un recipiente que contiene cloruro de litio fundido (iones Li^+ más iones Cl^-) introducimos dos electrodos, unidos a sendos polos de una pila de voltaje adecuado, observamos:

- 1.- Los iones Li^+ son atraídos por el electrodo negativo y, una vez allí, reciben un electrón, reduciéndose a átomos neutros.
- 2.- Los iones Cl^- son atraídos por el electrodo positivo, donde ceden un electrón, oxidándose a átomos de cloro neutros. Los átomos de Cl formados, se unen por parejas dando moléculas de Cl_2 :



El resultado neto es la reacción redox: $2 \text{Li}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{Li}$. No ocurriría espontáneamente sin la ayuda de la pila. Los electrones, en la electrólisis, son *bombeados* desde el reductor hasta el oxidante, a través de un circuito, gracias a la pila.

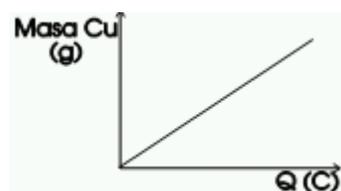
Reacciones de Transferencia de Electrones

7.1 PRIMERA LEY DE FARADAY

Los primeros estudios cualitativos acerca de la electrólisis fueron realizados por los químicos Berzelius, sueco, y el inglés Davy en 1806. El fenómeno no fue analizado cuantitativamente hasta 1833 por Michael Faraday.

En la electrólisis de una disolución acuosa de CuSO_4 se deposita cobre en el cátodo por reducción de los iones Cu^{2+} . La tabla siguiente muestra datos obtenidos experimentalmente:

Intensidad (A)	Tiempo (s)	Carga (C)	Masa Cu (g)
1,0	600	600	0,198
1,5	600	900	0,297
2,0	600	1 200	0,396
2,0	900	1 800	0,594
2,0	1 000	2 000	0,660



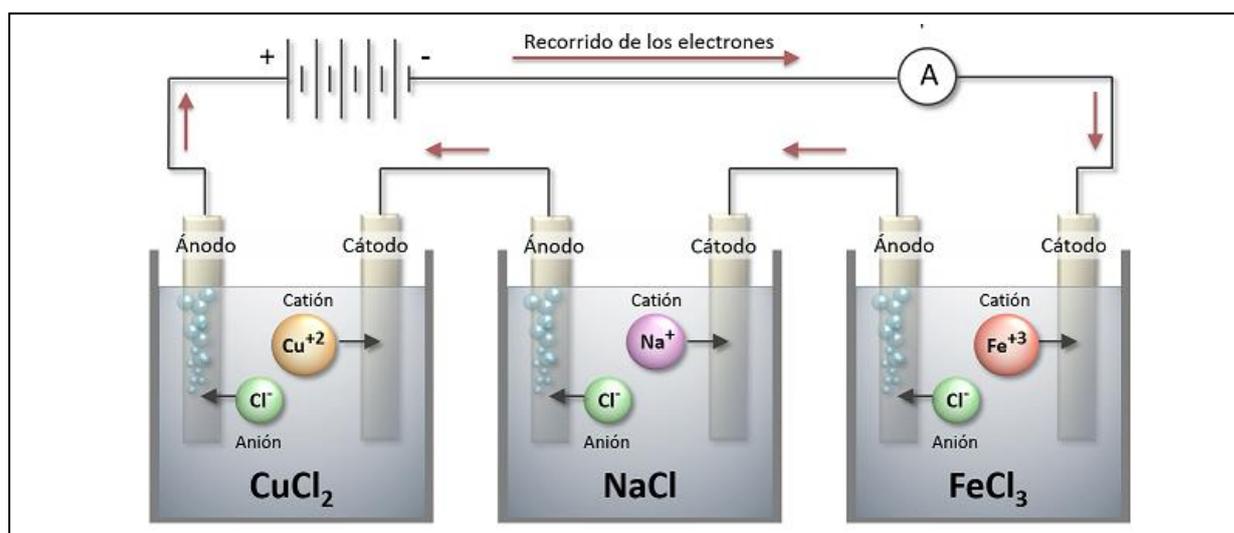
En la gráfica se observa que la masa depositada es proporcional a la carga eléctrica. Faraday realizó multitud de experiencias similares, y formuló su **primera ley** de la electrólisis: "la masa de una sustancia producida durante una electrólisis es directamente proporcional a la carga eléctrica que circule":

$$m = E \cdot q = E \cdot I \cdot t$$

donde m es la masa de sustancia liberada o de electrólito descompuesto, q la cantidad de electricidad, I la intensidad de corriente y t el tiempo transcurrido. La constante de proporcionalidad, E recibe el nombre de **equivalente electroquímico**, y es la cantidad de electrólito descompuesto o de sustancia liberada por 1 culombio de electricidad.

7.2 SEGUNDA LEY DE FARADAY

Montemos el siguiente dispositivo: tres cubetas electrolíticas con disoluciones de CuCl_2 , NaCl y FeCl_3 .



Reacciones de Transferencia de Electrones

Aunque la carga que pasa por las tres cubetas es la misma, ya que están en serie, las masas de cobre, sodio e hierro obtenidas son muy diferentes: 6,61 g de Cu; 4,78 g de Na y 3,87 g de Fe.

Sabiendo que en una reacción redox $P_{eq} = \frac{\text{Masa molar}}{n^\circ \text{ e que gana o pierde}}$:

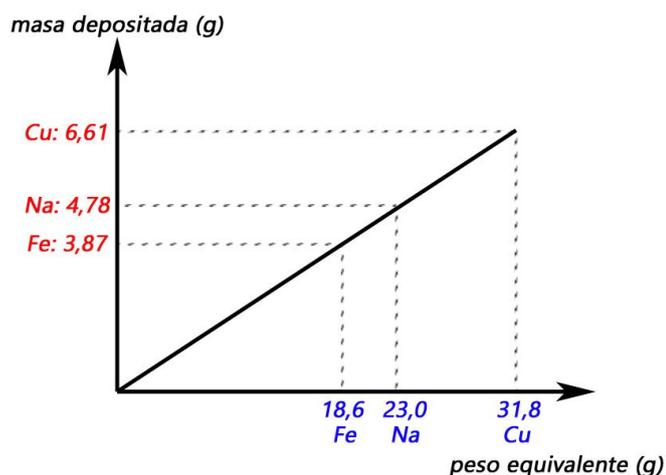
$$P_{eq}(\text{Cu}): \frac{63,2}{2} = 31,8 \text{ g}; \quad P_{eq}(\text{Na}): \frac{23,0}{1} = 23,0 \text{ g}; \quad P_{eq}(\text{Fe}): \frac{55,9}{3} = 18,6 \text{ g};$$

debido a que las reacciones en los electrodos son:



En la gráfica aparecen representadas las masas depositadas frente al valor de su correspondiente peso equivalente, donde aparece una línea recta.

Faraday descubrió este hecho y formuló su **segunda Ley**: "la masa de una sustancia producida en una electrólisis es directamente proporcional a su peso equivalente".



Desde un punto de vista actual, si la cantidad de electricidad que pasa es $6,02 \cdot 10^{23}$ electrones (1 mol de electrones) se depositarán:

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos de Na} = 1 \text{ mol de Na} = 1 P_{eq} \text{ de Na};$$

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{2} \text{ átomos de Cu} = 1/2 \text{ mol de Cu} = 1 P_{eq} \text{ de Cu.}$$

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{3} \text{ átomos de Fe} = 1/3 \text{ mol de Fe} = 1 P_{eq} \text{ de Fe.}$$

El paso de 1 mol de electrones ($q = 96\,500 \text{ C/mol}$), recibe el nombre de **constante de Faraday**: $F = 96\,500 \text{ C}$; por tanto, **un faraday es la cantidad de electricidad necesaria para depositar por electrólisis un equivalente gramo de cualquier sustancia (1 P_{eq})**.

Reacciones de Transferencia de Electrones

Se deduce: $E = \frac{P_{eq}}{96500}$; donde P_{eq} es el peso equivalente de la sustancia depositada.

Si combinamos ambas leyes de faraday: $m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500}$.

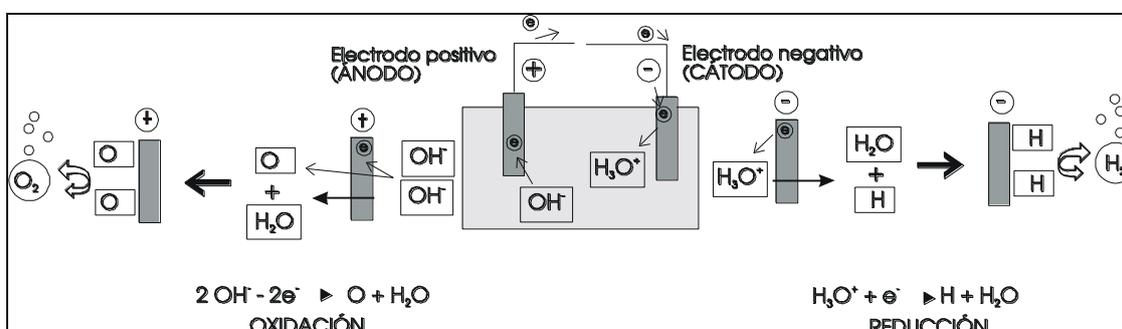
Ejercicio 17.- Una cierta cantidad de electricidad produce 0,506 g de níquel y 1,860 g de plata en la electrólisis de $NiSO_4$ y $AgNO_3$ disueltos en sendas cubas colocadas en serie. Si el eq-g de la plata es 107,87 g, determinar la masa atómica del níquel.

Ejercicio 18.- En la electrólisis del $NiCl_2$ fundido se hacen pasar 25 000 C, que depositan 7,6 g de níquel en el cátodo:

- Hallar el eq-g y la masa atómica del níquel.
- ¿Cuántos gramos de Cl_2 se desprenden en el ánodo? $A(Cl) = 35,5$

8 APLICACIONES ELECTROLÍTICAS

El agua pura es un electrolito muy débil y conduce muy mal la electricidad. Para realizar la electrólisis del agua se le añaden unas gotas de un ácido fuerte (electrolito fuerte). Veamos la siguiente figura:



En el ánodo, cada ión OH^- pierde un electrón, que es bombeado por el polo positivo de la pila. Por cada pareja de iones OH^- descargado se obtiene una molécula de agua y un átomo de oxígeno neutro, que unidos de dos en dos, forman moléculas de O_2 .

En el cátodo, cada ión H_3O^+ capta un electrón, dando un átomo de hidrógeno neutro y una molécula de agua. Un par de átomos de hidrógeno forma una molécula de H_2 .

La reacción **neta** en la hidrólisis del agua es: $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$.

Ejercicio 19.- ¿Por qué a medida que se produce la electrólisis del agua el electrolito añadido se concentra más?

Reacciones de Transferencia de Electrones

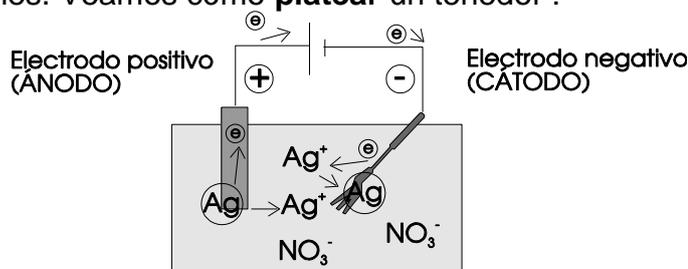
Ejercicio 20.- Una corriente de 6 amperios pasa a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico durante 2 horas. Calcule:

- La masa de oxígeno liberado.
- El volumen de hidrógeno que se obtendrá, medido a 27°C y 740 mm de Hg.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: $O = 16$.

La electrólisis se utiliza en la industria para obtener metales, sodio y aluminio, difíciles de obtener por métodos químicos sin corriente eléctrica.

La **galvanoplastia** consiste en recubrir un objeto metálico con una capa fina de otro metal por medio de una electrólisis. Se utiliza como protección ante la corrosión de los metales. Veamos cómo **platear** un tenedor :



En la cubeta tenemos una disolución en agua de AgNO_3 . En el ánodo ocurre la siguiente reacción:

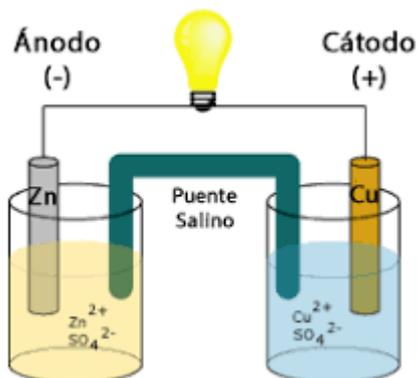


y en el cátodo:



9 COMPARACIÓN ENTRE LOS PROCESOS GALVÁNICOS (PILAS) Y LOS PROCESOS ELECTROLÍTICOS (CUBAS ELECTROLÍTICAS)

Si diseñamos la siguiente pila:



Reacciones de Transferencia de Electrones

A la izquierda una disolución de sulfato de cinc, con un electrodo de cinc sumergido, y la derecha otra disolución de sulfato de cobre (II) con un electrodo de cobre.

A la izquierda, el cinc del electrodo se **oxida**: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; y a la derecha el Cu^{2+} se **reduce**: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

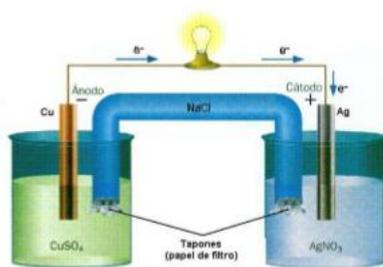
El proceso global conduce a un flujo de electrones a través del conductor.

Hemos diseñado un **generador de corriente**, o sea, una **pila voltaica**; la bombilla brilla. En las pilas voltaicas en el ánodo o **electrodo negativo**, ocurre la oxidación, y en el cátodo, **electrodo positivo**, la reducción.

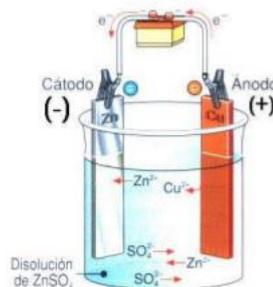
En la **electrolisis** hemos visto que el ánodo, en el que también ocurre la oxidación es, sin embargo el electrodo negativo, y el cátodo, en el que ocurre la reducción, es el electrodo positivo.

CUBA ELECTROLÍTICA vs GALVÁNICA

• ¿Cuál es una pila galvánica y cuál una celda electrolítica?



Pila galvánica



Cuba electrolítica

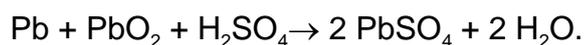
Comparación entre una celda voltaica y una celda electrolítica

	Celda voltaica		Celda electrolítica
Oxidación	$A \longrightarrow A^+ + e^-$	Anodo (Negativo)	Oxidación $B \longrightarrow B^+ + e^-$
Reducción	$B^+ + e^- \longrightarrow B$	Cátodo (Positivo)	Reducción $A^+ + e^- \longrightarrow A$
Total	$A + B^+ \longrightarrow A + B$ $\Delta G < 0$		Total $A^+ + B \longrightarrow A + B$ $\Delta G > 0$
	Reacción espontánea La reacción desprende energía		Reacción no espontánea La reacción absorbe energía
	El sistema (la celda) realiza trabajo sobre los alrededores		Los alrededores (la fuente de energía) realiza trabajo sobre el sistema

Reacciones de Transferencia de Electrones

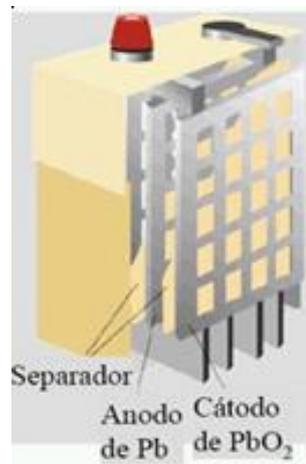
Los **acumuladores**, como la batería de un coche, pueden actuar como pilas voltaicas (descarga) o como células de electrólisis (carga), al igual que las baterías de los móviles, ordenadores, etc.

Ejercicio 21.- La batería de un coche, en la descarga, actúa como una pila voltaica, aprovechando la reacción espontánea:



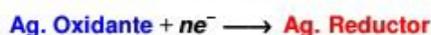
Los electrodos son rejillas. Una, rellena de plomo esponjoso; la otra, rellena de PbO_2 :

- ¿Cuál es el agente oxidante y cuál el reductor?
- Escribir las reacciones que tienen lugar en los electrodos. Indicar la polaridad de éstos.



Reacciones de Transferencia de Electrones

POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN



Electrodo	Proceso catódico de reducción	E° (Voltios)
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	- 3,045
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + e ⁻ → Cs	- 3,02
Rb ⁺ / Rb	Rb ⁺ + e ⁻ → Rb	- 2,99
K ⁺ / K	K ⁺ + e ⁻ → K	- 2,92
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	- 2,90
Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ → Sr	- 2,89
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	- 2,87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	- 2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	- 2,34
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	- 1,67
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	- 1,18
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	- 0,76
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	- 0,44
Cr ³⁺ / Cr ²⁺	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	- 0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	- 0,40
Tl ⁺ / Tl	Tl ⁺ + e ⁻ → Tl	- 0,34
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	- 0,28
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	- 0,25
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	- 0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	- 0,13
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ → Fe	- 0,04
H ⁺ / H ₂ (Pt)	2 H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,00
Sn ⁴⁺ / Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	0,15
Cu ²⁺ / Cu ⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	0,153
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0,34
Cu ⁺ / Cu	Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	0,52
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ → 2 I ⁻	0,53
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	0,77
Hg ₂ ²⁺ / Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2 Hg	0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,80
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	0,85
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ → 2 Br ⁻	1,07
H ⁺ / O ₂ (Pt)	O ₂ + 4 H ⁺ + 4e ⁻ → 2 H ₂ O	1,23
Tl ³⁺ / Tl ⁺	Tl ³⁺ + 2e ⁻ → Tl ⁺	1,25
Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ + 6e ⁻ → 2 Cr ³⁺ + 7 H ₂ O	1,33
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2 Cl ⁻	1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	1,50
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	1,51
Au ⁺ / Au	Au ⁺ + e ⁻ → Au	1,69
Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺	Pb ⁴⁺ + 2e ⁻ → Pb ²⁺	1,693
Co ³⁺ / Co ²⁺	Co ³⁺ + e ⁻ → Co ²⁺	1,81
F ₂ / F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ → 2 F ⁻	2,87

P
O
D
E
R

O
X
I
D
A
N
T
E

P
O
D
E
R

R
E
D
U
C
T
O
R

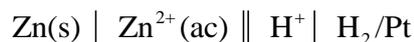
Reacciones de Transferencia de Electrones

PREGUNTAS DE SELECTIVIDAD

1.- A partir de los siguientes datos: $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})= - 0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})= 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})= 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)= 0,00 \text{ V}$

a) Indique, razonando la respuesta, si el Cl_2 puede o no oxidar el catión Fe(II) a Fe(III) .

b) Calcule la fuerza electromotriz (ΔE°) de la siguiente pila:



c) Si el voltaje de la siguiente pila: $\text{Cd(s)} \mid \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu(s)}$, es $\Delta E^\circ= 0,743 \text{ V}$, ¿Cuál es el valor del potencial de reducción estándar del electrodo?

2.- Dada la siguiente reacción redox en disolución acuosa:



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

b) Calcule los litros de disolución 2 M de permanganato de potasio necesarios para obtener 1 kg de yodo.

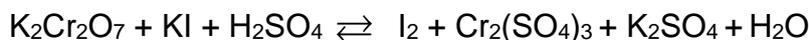
Masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55; I = 127.

3.- El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio según la reacción: $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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

b) Calcule el volumen de bromo líquido (densidad $2,92 \text{ g/cm}^3$) que se obtendrá al tratar 90,1 g de bromuro de potasio con suficiente cantidad de ácido sulfúrico. Masas atómicas: K = 39; Br = 80.

4.- Dada la siguiente reacción redox en disolución acuosa:



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

b) Calcule la molaridad de la disolución de dicromato de potasio, si 30 mL de la misma reacciona con 60 mL de una disolución que contiene 80 g/L de yoduro de potasio.

Masas atómicas: O = 16; K = 39; Cr = 52; I = 127.

5.- 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 .

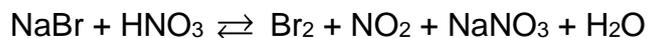
a) Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.

b) ¿Qué volumen de O_2 medido a 1520 mm de mercurio y $125 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene a partir de 100 gramos de KMnO_4 ?

$R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: C = 12; O = 16; K = 39; Mn = 55.

Reacciones de Transferencia de Electrones

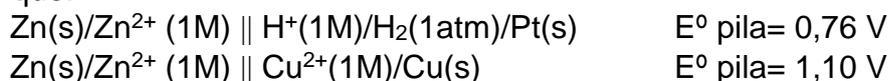
6.- El bromuro sódico reacciona con el ácido nítrico, en caliente, según la siguiente ecuación:



- Ajuste esta reacción por el método del ion electrón.
- Calcule la masa de bromo que se obtiene cuando 100 g de bromuro de sodio se tratan con ácido nítrico en exceso.

Masas atómicas: Br = 80; Na = 23.

7.- Sabiendo que:



Calcule los siguientes potenciales estándar de reducción:

- $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$
- $E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$

8.- Dados los potenciales normales de reducción $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$:

- Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila formada.
- Calcule su fuerza electromotriz e indique qué electrodo actúa como ánodo y cual como cátodo.

9.- Al hacer la electrólisis del cloruro de sodio, se depositan 12 g de sodio en el cátodo. Calcule: a) los moles de cloro gaseoso liberados en el ánodo. b) El volumen que ocupa el cloro del apartado anterior a 700 mm de Hg y 100°C.

Masas atómicas: Na = 23; Cl = 35,5.

10.- Al pasar una corriente eléctrica por una disolución acuosa de nitrato de cobalto (II) se desprende oxígeno en el ánodo y se deposita cobalto en el cátodo. Calcule:

- la intensidad de corriente que se necesita para depositar 8,42 gramos de Co de una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en 35 minutos.
- El volumen de oxígeno gaseoso, medido en condiciones normales, que se desprende en el ánodo.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$; Masas atómicas: N = 14; O = 16; Co = 59.

11.- 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:

- la carga del ion metálico.
- el volumen de cloro desprendido medido en condiciones normales.

Datos: $F = 96\ 500 \text{ C}$; Masa atómica del metal = 157,2.

Reacciones de Transferencia de Electrones

ACTIVIDADES DE AMPLIACIÓN

A1.- a) ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de cobre (II) le añadimos trocitos de zinc?, y b) ¿qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos limaduras de cobre?

Potenciales normales de reducción: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : + 0,34 \text{ V}$
 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : - 0,76 \text{ V}$
 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} : - 0,44 \text{ V}$

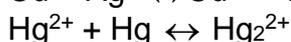
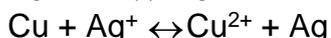
A2.- A través de dos células electrolíticas que contienen disoluciones de sulfato de cobre (II) y cloruro de aluminio, respectivamente, circulan sendas corrientes de 8 amperios durante dos horas y 20 minutos.

a) Escribe la ecuación química correspondiente al proceso que tiene lugar en el ánodo y al que tiene lugar en el cátodo de cada célula. Supón que en una celda electrolítica se desprende oxígeno y se deposita cobre, y en la otra se desprende cloro y se deposita aluminio.

b) Calcula las cantidades de cobre y de aluminio que se habrán obtenido respectivamente en las células anteriores al cabo del tiempo indicado.

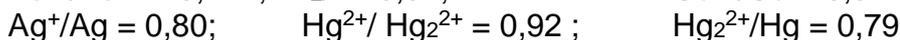
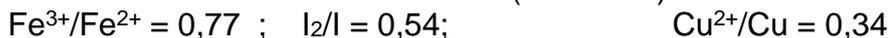
Masas atómicas: $\text{Cu}=63,5 \text{ u}$; $\text{Al}=27 \text{ u}$; $1 \text{ Faraday}=96500 \text{ C}$

A3.- Determinar el sentido favorecido de las siguientes reacciones a partir de condiciones estandar:



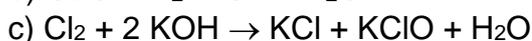
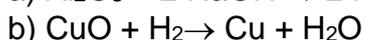
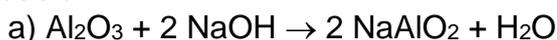
Ajusta dichas reacciones y señala las especies, de todas las propuestas, de mayor poder oxidante y las de mayor poder reductor.

Potenciales estandar de reducción (en voltios):



A4.- Al hacer la electrolisis del cloruro de un metal ha sido necesario pasar a través de la disolución una corriente de 4777 C para depositar toda la cantidad de metal. Sabiendo que la masa equivalente del metal es 31,77 g /equivalente, determina la cantidad de sal sometida a electrolisis.

A5.- De los siguientes procesos indica los que son de oxidación-reducción y señala la especie oxidante y la especie reductora. Escribe el cambio en el número de oxidación.



A6.- En medio sulfúrico, el permanganato potásico oxida al ácido nitroso hasta ácido nítrico. Determina: a) la masa equivalente del permanganato en este proceso b) el volumen de KMnO_4 0,75 M que se necesita para oxidar 20 g de ácido nitroso.

Masa atómica: $\text{Mn} (54,94 \text{ u})$; $\text{K} (39,10 \text{ u})$; $\text{N} (14,01 \text{ u})$; $\text{O} (16,00 \text{ u})$

Reacciones de Transferencia de Electrones

A7.- Se trata una barra de hierro metálico con HCl, ¿se oxidará a Fe^{2+} ?. En caso afirmativo escribir la ecuación redox que tiene lugar. $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

A8.- El permanganato potásico oxida al agua oxigenada en disolución de ácido sulfúrico dando lugar a oxígeno, sulfato de manganeso (II), sulfato de potasio y agua. a) Escribe y ajusta la ecuación de reacción

b) ¿Cuántos gramos de sulfato de manganeso (II) se formarán en la reacción de 20 g de permanganato de potasio y 20,5 ml de agua oxigenada (densidad 1,3 g/ml y riqueza 30%)

Ar: Mn=54,94 ; S=32,06; K=39,10; O=16,00; H=1,01

Reacciones de Transferencia de Electrones

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DEL TEMA 7

- 1-a) Sí se produce la reacción ($\Delta E^\circ = 0,59 \text{ V}$)
b) $\Delta E^\circ = 0,76 \text{ V}$ c) $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,403 \text{ V}$
- 2- +5
3- +6
4- -2/3
- 5- a) Sí (se oxida: H_2 ; se reduce: C^{2+}) b) No c) Sí (se oxida: S^{2-} ; se reduce: S^{4+})
- 6- a) $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightleftharpoons 4 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$
b) $10 \text{KCl} + 2 \text{KMnO}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
c) $8 \text{HNO}_3 + 3 \text{Cu} \rightleftharpoons 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- 7- a) $6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
b) $6 \text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$
- 8- $2 \text{KBr} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 9- $6 \text{KMnO}_4 + \text{KI} + 6 \text{KOH} \rightleftharpoons 6 \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KIO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 10- $8 \text{KMnO}_4 + 3 \text{NH}_3 \rightleftharpoons 3 \text{KNO}_3 + 8 \text{MnO}_2 + 5 \text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 11- a) $\text{KClO}_3 + 6 \text{KI} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} + 3 \text{I}_2 + 6 \text{KOH}$
b) 2,41 g de KClO_3
- 12- $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 13- 94,845 g
- 14- a) $\text{MnO}_2 + 2 \text{KI} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
b) $P_{\text{eq}}(\text{MnO}_2) = 43,5 \text{ g}$; $P_{\text{eq}}(\text{I}_2) = 127 \text{ g}$ c) 2335,63 g
- 15- $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ consumiendo 0,76 V; $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ produciendo 0,34 V
- 16- Sí, el potencial de la pila formada sería 0,37 V
- 17- 58,7 u
- 18- a) $P_{\text{eq}} = 29,34 \text{ g}$; 58,68 g b) 9,2 g
- 19- Porque el agua se está descomponiendo en H_2 y O_2 . El electrolito tiene menos disolvente.
- 20- a) 3,58 g b) 6,16 l
- 21- a) oxidante (PbO_2); reductor (Pb)
b) Ánodo (-): $\text{Pb}^0 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$; Cátodo(+): $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

PREGUNTAS DE SELECTIVIDAD

- S1- a) No; Sí; Sí b) $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$; $2 \text{N}^{3-} \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{e}^-$;
 $\text{Cl}^{5+} + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $2 \text{O}^{2-} \rightarrow 3 \text{O}_2 + 12 \text{e}^-$
- S2- a) $2 \text{KMnO}_4 + 10 \text{KI} + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{I}_2 + 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$
b) 0,788 l
- S3- a) $2 \text{KBr} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ b) 0,0207 l
- S4- a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{KI} + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
b) 0,161 M
- S5- a) $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
b) 25,78 l
- S6- a) $2 \text{NaBr} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{NaNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ b) 77,67 g
- S7- a) -0,76 V b) 0,34 V

Reacciones de Transferencia de Electrones

- S8- a) Ánodo: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$; Cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$
b) 0,47 V
- S9- a) 0,26 mol b) 8,64 l
- S10- a) 13,13 A b) 1,6 l
- S11- a) 3 b) 0,372 l

ACTIVIDADES DE AMPLIACIÓN

A1.- a) se deposita cobre metálico y se disuelve el cinc (la disolución de CuSO_4 es azul y la de ZnSO_4 es incolora) b) no ocurre nada

A2.- a) Célula con disolución de CuSO_4 : Ánodo ($2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2 \text{e}^-$)
Cátodo: ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) ; Célula con disolución de AlCl_3 : Ánodo ($2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$)
Cátodo: ($\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$) b) 22,11 g de Cu ; 6,27 g de Al

A3.- $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 1/2 \text{I}_2$ ($E^\circ = 0,23 \text{ V}$) ; $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ ($E^\circ = 0,46 \text{ V}$) ;
 $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ ($E^\circ = 0,13 \text{ V}$) ; mayor poder oxidante ($\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$); mayor poder reductor (Cu/Cu^{2+})

A4.- 3,33 g

A5.- a) No b) Sí es redox. Oxidante (CuO , donde $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$), Reductor (H_2 , donde $\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^+$) c) Sí es redox. Oxidante (Cl_2 , donde $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$), Reductor (Cl_2 , donde $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^+$). Reacción de dismutación.

A6.- a) 31,6 g b) 0,227 l

A7.- Sí ; $\text{Fe} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + \text{H}_2 \uparrow$ $E^\circ = + 0,44 \text{ V}$

A8.- a) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
b) 14,2 g