



UD. 7 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

1. CONCEPTOS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

oxidación: proceso químico en el que un átomo **cede** electrones

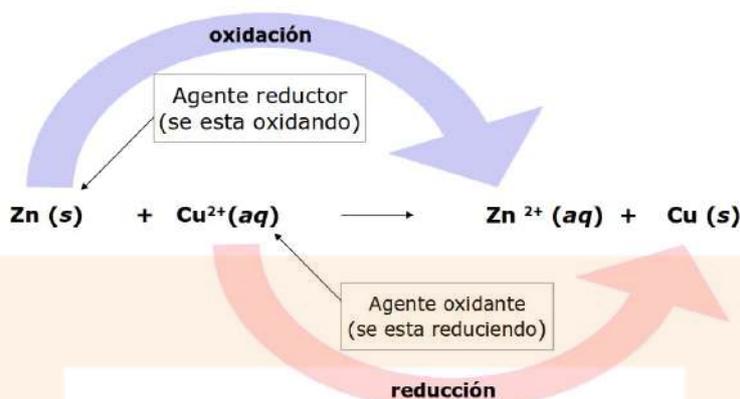
reducción: proceso químico en el que un átomo **gana** electrones

oxidante: sustancia que produce la oxidación de otra (el oxidante se reduce)

reductor: sustancia que provoca la reducción de otra (el reductor se oxida)

Reacciones redox: reacciones químicas que comprenden la transferencia de electrones de una especie a otra debido a un cambio en el número de oxidación.

Número de oxidación: la carga eléctrica formal, **no la real**, que se le asigna a un átomo en un compuesto



1.1.- Reglas de asignación de los números de oxidación

- Elementos:** el número de oxidación de los elementos en su estado fundamental es 0.
- Iones monoatómicos:** el número de oxidación de un átomo en un ion monoatómico es igual a la carga en el ion.
- Oxígeno:** el número de oxidación del oxígeno es -2, excepto en los peróxidos (-1) y en su combinación con el flúor (+2)
- Hidrógeno:** el número de oxidación del hidrógeno es +1, excepto en los compuestos binarios con un metal, que en ese caso es -1.
- Halógeno:** el número de oxidación del flúor es -1 en todos sus compuestos. Cada uno de los otros halógenos (*Cl*, *Br*, *I*) tiene un número de oxidación de -1 en compuestos binarios, excepto cuando el compuesto binario es con otro halógeno de menor número atómico o con oxígeno, en estos casos es positivo.
- Compuestos e iones:** la suma de los números de oxidación en un compuesto es 0. La suma de los números de oxidación de los átomos en un ion poliatómico es igual a la carga del ion.



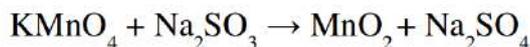
2. AJUSTE DE REACCIONES REDOX.

Para realizar el ajuste de este tipo de reacciones, no sólo se ajustaran los átomos que intervienen, sino que también hay que hacerlo con los electrones, por lo que incluso las más sencillas pueden ajustarse de forma incorrecta.

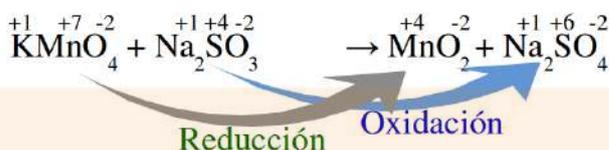
Para facilitar el ajuste teniendo en cuenta lo anterior, existen 2 métodos distintos, de los cuales sólo se estudiará el de *ión-electrón*, y dentro de éste cuando la reacción ocurre en medio ácido.

[Se ha incluido el ajuste en medio básico, aunque no entra en la EBAU.]

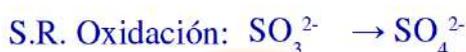
2.2.- Método del ión-electrón en medio básico.



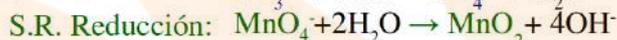
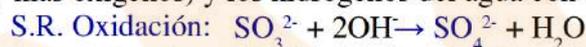
1. Determinamos el número de oxidación de cada átomo.



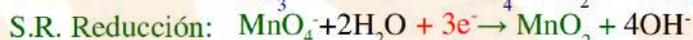
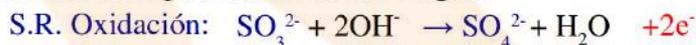
2. Identificar las especies que se oxidan y se reducen.
3. Escribir las semireacciones de oxidación y reducción



4. Ajustamos las 2 semireacciones: los elementos que se oxidan-reducen, los oxígenos (con H_2O en el lado donde hay más oxígenos) y los hidrógenos del agua con (OH^-) .



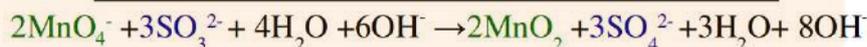
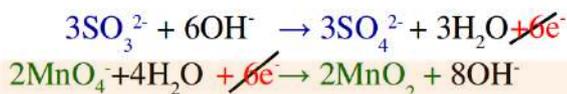
5. Agregar electrones en el lado apropiado de cada una de las semireacciones para balancear las cargas.



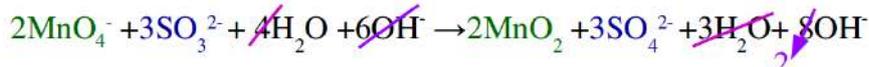
6. Si es necesario, igualar el número de electrones en las dos semireacciones multiplicando cada una de las reacciones por un coeficiente apropiado.



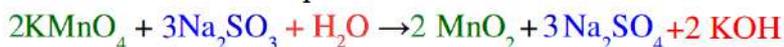
7. Sumamos las dos semireacciones. **El número de electrones en ambas partes debe cancelarse.**



8. Simplificamos si fuese necesario el agua y los hidróxidos.



9. Ponemos los coeficientes estequiométricos en la reacción problema, si fuese necesario ajustamos las especies que no intervienen en el proceso redox



3. CELDAS GALVÁNICAS, ELECTROQUÍMICAS O PILAS.

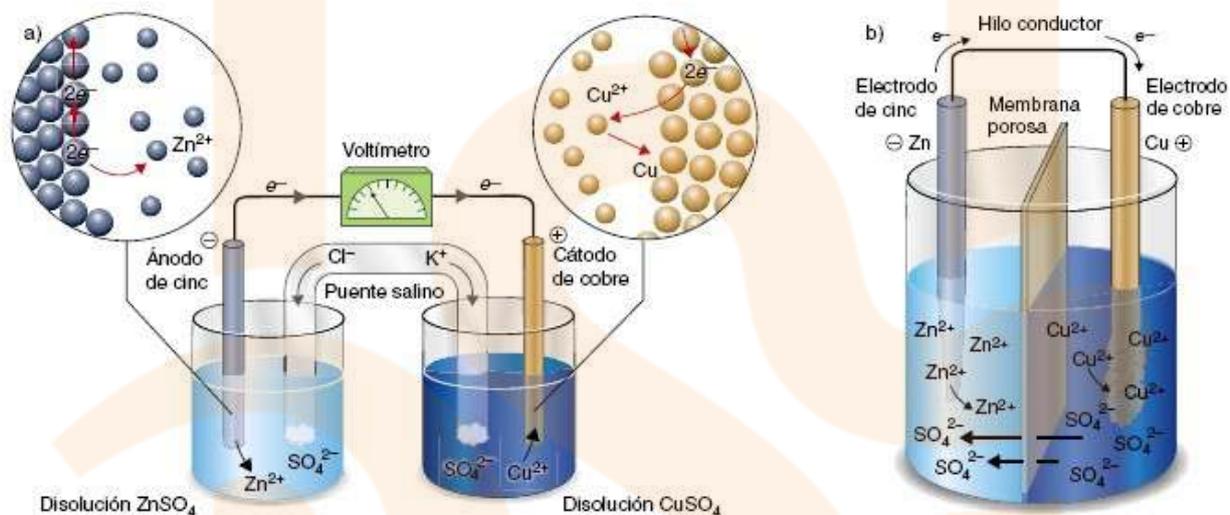
[Como se ha visto en los apartados anteriores, en las reacciones redox se producen electrones. Si esa reacción fuese espontánea, se podría obtener electricidad.]

Pila o celda electroquímica: dispositivo que se emplea para la obtención de electricidad a partir de una reacción química

Para que una pila sea efectiva, es necesario separar físicamente el proceso de oxidación del de reducción y usar un hilo conductor para que los electrones que cede la especie que se oxida lleguen a la especie que se reduce.

La primera pila que se construyó fue la pila de Daniell.

3.1. Pila de Daniell.

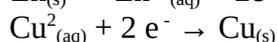
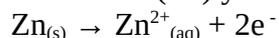


Esta pila está formada por dos recipientes, separados físicamente entre sí o mediante un tabique poroso, y cada uno de ellos está compuesto por:

- Una disolución de un electrolito, que aporta la forma oxidada de una sustancia.
- Una barra metálica de la misma sustancia, que aporta la forma reducida.

A cada uno de estos conjuntos se le denomina, semicelda, electrodo, semipar o semipila.

Para la pila de Daniell las reacciones de oxidación (Zn) y reducción (Cu) en las semiceldas son:



Las dos barras se unen con un hilo conductor para que los electrones puedan pasar de una semicelda a otra. Si se midiera el voltaje o fuerza electromotriz (f.e.m.) de esta pila se obtendría un valor de 1,1 V. Si se construyeran pilas con cátodos y ánodos distintos se producirían voltajes diferentes.

El problema que tiene este tipo de pila es que, a medida que se produce las reacciones, las semiceldas van cargándose. La semicelda del Zn se cargará positivamente dado que cada vez se producen más iones Zn²⁺ en comparación con los iones SO₄²⁻ (que permanecen constantes) y la semicelda del Cu se cargará negativamente pues habrá menos iones Cu²⁺ en comparación con los iones SO₄²⁻. Cuando las disoluciones se cargan de esta manera la reacción no progresa y se detiene la emisión de electrones.

Para evitar este problema se utiliza habitualmente un puente salino, que es un tubo en “U” cuyo interior tiene una disolución acuosa de una sal cuyos iones no reaccionan en el proceso redox (KCl,

por ejemplo). Los extremos del tubo se taponan con una sustancia porosa (como puede ser algodón) que permite pasar los iones sin que se vacíe el tubo, y este se coloca invertido entre las dos semiceldas.

La finalidad del puente salino es aportar cargas positivas a la semicelda del Cu (que estaba quedando cargada negativamente) y cargas negativas a la semicelda del Zn (que estaba quedando cargada positivamente).

En ésta y en todas las pilas se sigue la siguiente notación:

Ánodo: electrodo donde tiene lugar la semirreacción de **oxidación**.
Se le asigna polaridad negativa (porque de él salen los electrones)

Cátodo: electrodo donde tiene lugar la semirreacción de **reducción**.
Se le asigna polaridad positiva

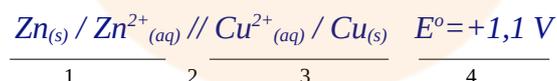
Regla mnemotécnica: oxidación - ánodo (vocal con vocal),
reducción - cátodo (consonante con consonante)

En una pila, los electrones circulan del ánodo al cátodo a través del hilo del circuito externo, el flujo tiene lugar debido a que entre los electrodos de la pila se establece una diferencia de potencial eléctrico.

Se denomina **fuerza electromotriz (f.e.m.)** de la pila al valor máximo de la diferencia de potencial entre los electrodos de la pila cuando la intensidad de corriente es cero; se simboliza por f.e.m., E_{pila} o ε .

3.2. Notación de pilas.

Para ver cómo se representa una pila se tomará como ejemplo la pila Daniell, cuya notación es la siguiente:



donde:

- 1) Siempre se representa primero el ánodo con las especies en el sentido en el que la reacción de oxidación ocurre y su estado de agregación. Dichas especies se separan por una línea vertical.
- 2) Seguidamente se indica el puente salino con una doble barra vertical.
- 3) Posteriormente se indica la reacción que ocurre en el cátodo siguiendo los mismos criterios empleados para el ánodo.
- 4) El valor calculado de la f.e.m. se coloca a la derecha del esquema (si es en condiciones estándar con el superíndice °, E°).

4. POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN O DE ELECTRODO.

[En la naturaleza va a haber elementos químicos o sustancias que tiendan con cierta facilidad a oxidarse, por ejemplo el hierro, y otros que les sea más difícil, como el F_2 .]

La propiedad química que nos va a marcar la tendencia de una sustancia a reducirse se denomina:

potencial normal de reducción: tendencia de las especies químicas en una reacción redox o de un electrodo en una celda galvánica a adquirir electrones.

El potencial depende de la naturaleza del metal, de la concentración de la disolución y de la temperatura, por tratarse el proceso de un equilibrio químico. Cuando la concentración es 1 M, la temperatura 25°C y la presión 1 atmósfera hablamos de condiciones **estándar**.

Es imposible medir el potencial absoluto de un electrodo, por ellos se acuerda elegir un **electrodo de referencia** al que, de manera arbitraria, se le asignó el valor 0 a su potencial de electrodo. De esta forma la f.e.m. de una pila, formada por un electrodo cualquiera y el de referencia, da el valor del potencial de aquel electrodo relativo al de referencia.

Por acuerdo internacional se escoge el electrodo de hidrógeno como electrodo de referencia, siendo su potencial de 0 V a cualquier temperatura.

Se puede definir entonces el

potencial estándar de electrodo, E° , como el potencial que se obtiene en una pila construida con dicho electrodo y un electrodo de hidrógeno a 25°C de temperatura y con una concentración 1 M o 1 atm de presión (para las sustancias gaseosas).

Esto significa que se tabula el potencial de electrodo correspondiente al proceso de reducción. Por esta razón al potencial normal de electrodo se le denomina también potencial estándar de reducción del electrodo y se designa con el símbolo:

$$E_{M^{n+}/M}^{\circ}$$

5. CÁLCULO DE LA F.E.M. ESTÁNDAR (E°) DE UNA PILA.

Para calcular la f.e.m. estándar de una pila se procede de la siguiente manera:

- 1) Se identifican la semirreacción del cátodo y la del ánodo.
- 2) Se asigna a cada semirreacción su potencial de reducción correspondiente (sin cambiar de signo).
- 3) Se resta al potencial de reducción del cátodo el del ánodo.

$$E_{pila}^{\circ} = \Delta E^{\circ} = E_{cátodo}^{\circ} - E_{ánodo}^{\circ}$$

6. ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO REDOX.

La espontaneidad de un proceso redox se determina a partir de su energía libre de Gibbs. Para estas reacciones, está relacionada con el potencial de la reacción redox mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{pila} \rightarrow \Delta G^{\circ} \propto -E^{\circ}_{pila}$$

Para que un proceso sea espontáneo se debe cumplir que $\Delta G^{\circ} < 0$, y como n (número de electrones que intervienen en el proceso) y F (constante de Faraday $+96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) son ambas positivas, el potencial de la reacción tiene que ser positivo para que la energía libre sea negativa.

Es decir, **que para que una pila funcione de forma espontánea, el potencial que genera tiene que ser positivo.**

Ejemplo 1:

Una pila consta de un electrodo de Mg introducido en una disolución 1 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Ag en una disolución 1 M de AgNO_3 . ¿Qué electrodo actuará de cátodo y de ánodo? ¿cuál será el voltaje de la pila correspondiente?

$$E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} \quad E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$$

Para que una pila funcione, su potencial tiene que ser positivo. Para que esta condición se cumpla, la pila se construye de la siguiente manera a partir de los potenciales:

Siempre, el electrodo de mayor potencial estándar de reducción será el cátodo y el de menor potencial el ánodo, por lo que la plata será el cátodo y el magnesio el ánodo.

El potencial de la pila será:

$$E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo} = +0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$$

$$\Delta E^{\circ}_{pila} = 3,17 \text{ V}$$

Ejemplo 2:

a) ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de cobre (II) le añadimos trocitos de cinc?

b) ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de hierro (II) la añadimos limaduras de cobre?

Datos: $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

a) El proceso por el que nos están preguntando es el siguiente:



Si calculamos el potencial de la pila

$$E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo} = +0,52 - (-0,76) = +1,28 \text{ V}$$

Obtenemos una *f.e.m.* positiva, y como $\Delta G^{\circ} \propto -E^{\circ}_{pila}$ el proceso va a ser espontáneo.

b) Realizamos el mismo proceso:



$$E^{\circ}_{pila} = -0,44 - (+0,52) = -0,96 \text{ V}$$

Como en este caso el potencial es negativo, la energía libre de Gibbs va a ser positiva y el proceso no es espontáneo.

7. ELECTROLISIS

Electrolisis, es el proceso mediante el cual ocurre una reacción redox no espontánea haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito en disolución o fundido

El electrodo conectado al polo positivo es el ánodo, y el conectado al negativo el cátodo (al contrario que en las pilas). Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta.

En la electrolisis no se produce electricidad como en las pilas, sino que es necesario un aporte de la misma para que ocurra.

En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre estos y los iones, produciéndose nuevas especies. Los iones negativos o aniones ceden electrones al ánodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo (-).

Las aplicaciones principales de la electrolisis son la obtención de metales o no metales a partir de sus sales o la deposición de finas películas de metales sobre piezas metálicas o plásticas.

7.1. Leyes de Faraday.

Para determinar de forma cuantitativa la cantidad de sustancia obtenida en una electrolisis o los parámetros que intervienen en ella, Faraday postuló las siguientes leyes:

Primera ley de Faraday de la electrolisis.

La masa de una sustancia depositada o liberada en un electrodo durante la electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de corriente eléctrica transferida a ese electrodo.

Segunda ley de Faraday de la electrolisis.

Para una misma cantidad de carga eléctrica, la masa de las sustancias depositadas o liberadas en el electrodo es proporcional a su masa atómica y al número de electrones intercambiados por cada una de ellas.

De estas dos expresiones se deduce la ecuación matemática de la electrolisis:

$$m(g) = \frac{M_A \cdot Q}{z \cdot F} \quad \text{como } Q = I \cdot t \rightarrow m(g) = \frac{M_A \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

donde: m es la masa (g) M_A la masa atómica
 Q la carga que circula (C) I es la intensidad de corriente (A)
 t es el tiempo (s) z es el número de electrones intercambiados
 F es la constante de Faraday: $1 F \approx 96500 \text{ C/mol}$

Ejemplo 3

Se hace pasar una corriente eléctrica de 5 amperios durante 4,5 horas a través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de CuCl_2 . Calcula:

a) la masa de cobre metálico depositado en el cátodo.

b) el volumen de Cl_2 medido en condiciones normales que se genera en el ánodo.

Datos: $F=96500 \text{ C/mol}$ masa atómica: $\text{Cu}=63,5 \text{ g/mol}$

Para conocer los electrones puestos en juego tenemos que establecer los electrones que intervienen en el proceso de oxidación y en el de reducción:

En el ánodo (oxidación): $2 \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

En el cátodo (reducción): $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

Pasamos las horas a segundos: $4,5 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 16200 \text{ s}$

a) Aplicamos la ecuación de Faraday para el cobre:

$$m(\text{g}) = \frac{M_A \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \rightarrow m(\text{g}) = \frac{63,5 \cdot 5 \cdot 16200}{2 \cdot 96500} = 26,65 \text{ g de Cu}$$

b) La misma ecuación para el cloro: (Cl_2)

$M_M(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 2 = 71 \text{ g/mol}$

$$m(\text{g}) = \frac{M_M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \rightarrow \frac{m}{M_M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \rightarrow \text{moles} = \frac{5 \cdot 16200}{2 \cdot 96500} = 0,42 \text{ moles de Cl}_2$$

Como en condiciones normales, un mol de un gas ocupa 22,4 litros:

$$0,42 \text{ moles de Cl}_2 \cdot \frac{22,4 \text{ litros Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 9,41 \text{ litros de Cl}_2$$

Antiguamente se empleaba el concepto de *peso o masa equivalente* de un elemento o un compuesto, que es la masa atómica o molecular dividida entre el número de electrones puestos en juego en la reacción.

Peso o masa equivalente de un elemento o compuesto es la masa atómica o molecular dividida entre el número de electrones puestos en juego en la reacción.

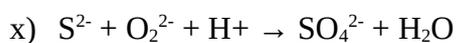
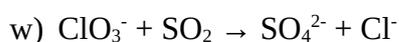
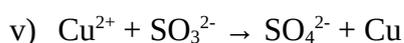
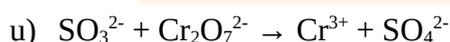
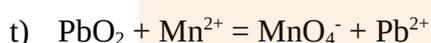
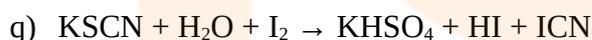
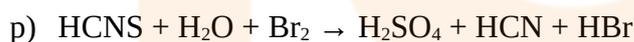
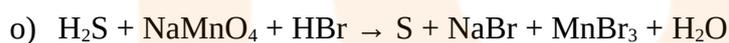
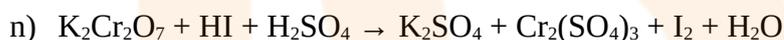
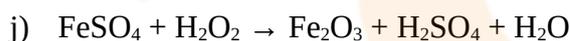
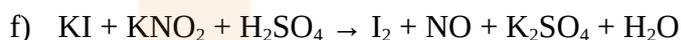
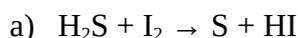
$$M_E = M_A / z$$

Ejemplo 4

Calcula el peso equivalente del Cu en el ejemplo anterior.

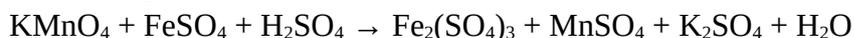
Como en la reacción del cobre se ponen en juego 2 electrones, el peso equivalente es:

$$M_E = \frac{M_A}{Z} \rightarrow M_E = \frac{63,5}{2} = 31,75 \text{ eq/mol (equivalentes/mol)}$$

Problemas ud. 7 Redox**1. Ajuste las siguientes reacciones químicas**

2. Ajusta por el método del ión-electrón, la siguiente reacción:
 $\text{NaNO}_2 + \text{NaMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ¿Cuál es la especie oxidante y cuál es la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?
 - Ajusta la reacción iónica y la reacción global.
3. Ajusta por el método del ión-electrón, la siguiente reacción:
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
- ¿Cuál es el oxidante y cuál el reductor? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?
 - Ajusta la reacción iónica y la reacción global.
4. Ajusta por el método del ión-electrón, la siguiente reacción:
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
¿Cuál es la especie oxidante y cuál es la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?
5. En la reacción siguiente: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{S} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- Deduce razonadamente cuál es la sustancia oxidante y la reductora, la que se oxida y la que se reduce.
 - Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación-reducción.
 - Escribe y ajusta la reacción global.
 - Calcula cuánto azufre se produce si reaccionan 51 g de H_2S y la reacción tiene un rendimiento del 60 %.
- Masas atómicas (u): H=1; S=32
6. Tenemos la reacción entre el permanganato potásico [tetraoxomanganato (VII) de potasio] y el yoduro de potasio en presencia de cloruro de hidrógeno para dar yodo [diyodo], cloruro de manganeso (II) [dicloruro de manganeso], cloruro de potasio y agua. Si 10 ml de disolución de yoduro de potasio reaccionan estequiométricamente con 4 ml de disolución de tetraoxomanganato 0,1 M:
- Ajuste la reacción química.
 - Indique quién se oxida y quién se reduce.
 - Calcule la concentración de la disolución de yoduro de potasio.
- Masas atómicas(u): I=127; K=39; Mn=55; O=16
7. El heptaoxicromato (VI) de dipotasio [dicromato de dipotasio, dicromato potásico] oxida al yoduro de sodio en medio ácido y se origina tetraoxosulfato(VI) de sodio [sulfato sódico, sulfato de disodio], tetraoxosulfato (VI) de cromo (III) [tris(tetraoxosulfato (VI)) de dicromo, sulfato de cromo (III)] y yodo [diyodo].
¿De que molaridad será una disolución de yoduro de sodio, sabiendo que 30 ml de la misma necesitan para su oxidación 60 ml de una disolución que contiene 8,83 g/l de heptaoxicromato (VI) de dipotasio?
Masas atómicas (u): K=39; I=127; Cr=52; O=16 Na=23

8. Calcula el volumen de tetraoxomanganato (VII) de potasio [permanganato potásico] 0,02 M necesario para oxidar 40 ml de disolución 0,01 M de tetraoxosulfato (VI) de hierro (II) [sulfato ferroso] en un medio con ácido sulfúrico [tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno; tetraoxosulfato de hidrógeno, dihidroxidodioxidoazufre].



Masas atómicas (u)= K=39; Mn=55; O=16; Fe=56; S=32

9. Calcula el volumen en condiciones normales de NO_2 que se produce al reaccionar 3 g de cobre metálico con HNO_3 en exceso según la siguiente reacción:



Masas atómicas (u)= Cu=63,5; N=14; O=16 $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

10. Los potenciales normales de reducción de los semisistemas Ni^{2+}/Ni y Cu^{2+}/Cu son -0,25 V y 0,34 V respectivamente. Si con ellos se construyera una pila.

- Realiza un esquema de la misma, señalando cuál es el cátodo y cuál es el ánodo.
- ¿En qué dirección se mueven los iones del puente salino? (electrolito del puente salino KNO_3)
- ¿En qué dirección circulan los electrones por el circuito?
- Calcula la fem de la pila y escribe su notación.

11. Sabiendo que $E^0_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,80 \text{ V}$ y $E^0_{\text{red}}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0,23 \text{ V}$

- ¿Cómo podríamos construir una pila con ambos electrodos?
- ¿Cuál es la fuerza electromotriz de la pila?
- Indica las semirreacciones en cada electrodo de la reacción global.

12. Calcúlese la fuerza electromotriz de una pila de aluminio y plata si las concentraciones de ambos iones es 1 M

Dato: $E^0_{\text{red}}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ V}$ y $E^0_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,80 \text{ V}$

13. Se tienen los siguientes potenciales estándar de reducción: $\varepsilon^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$ y $\varepsilon^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

- Justifica en qué sentido será espontánea la reacción: $\text{Mg}^{2+} + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{Pb}^{2+}$
- Indica las reacciones que tendrían lugar en cada uno de los electrodos de la pila que construirías con ellos y la reacción total de la misma.
- Dibuja un esquema de la pila, describiendo los procesos que tienen lugar y cómo funciona.
- Indica la especie que se oxida, la que se reduce, la especie oxidante y la reductora.
- Calcula la f.e.m. de la pila.

- 14.** Una pila consta de una semicelda que contiene una barra de Ag sumergida en una disolución 1M de Ag^+ y otra que contiene una barra de Zn sumergida en una disolución 1M de Zn^{2+} . Ambas están unidas por un puente salino.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en el cátodo, en el ánodo y la reacción global de la pila.
 - Escribe la notación de la pila y calcula el potencial estándar.
 - Dibuja un esquema identificando cada uno de los elementos de la pila y la dirección del flujo de electrones. ¿Para qué se necesita el puente salino?
- Datos: $\epsilon^0 [\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}] = -0,76 \text{ V}$; $\epsilon^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80$.
- 15.** Al introducir una barra de Zn en una disolución de ácido clorhídrico se aprecia desprendimiento de gas, mientras que cuando la barra es de plata no se aprecia nada. Justifique estas observaciones experimentales e indique qué gas se desprende.
- Datos: $E^0_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^0_{\text{red}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$
- 16.** Indique cuáles de los siguientes metales Cu, Al, Ag, Zn y Cu desprenderán gas hidrógeno al introducirlo en una disolución de ácido clorhídrico 1M
- Datos: $E^0_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$
 $E^0_{\text{red}}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ V}$ $E^0_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
- 17.** Se realiza la electrolisis de 2 litros de una disolución de nitrato de plata 0,2 M haciendo pasar una corriente eléctrica de 0,5 amperios durante 4 horas. Calcule:
- La masa de plata que se deposita en el cátodo.
 - La concentración de iones Ag^+ que queda en la disolución una vez finalizada.
- Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masas atómicas: $\text{Ag} = 108$.
- 18.** Se hace pasar una corriente eléctrica de 5 amperios durante 2,5 horas a través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de CuCl_2 . Calcule:
- La masa de cobre metálico depositado en el cátodo.
 - El volumen de Cl_2 medido en condiciones normales que se genera en el ánodo.
- Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: $\text{Cu} = 63,5$.
- 19.** Una pieza metálica de 4,11 g que contiene cobre se introduce en ácido clorhídrico obteniéndose una disolución que contiene Cu^{2+} y un residuo sólido insoluble. Sobre la disolución resultante se realiza una electrolisis pasando una corriente de 5 A. Al cabo de 656 s se pesa el cátodo y se observa que se han depositado 1,08 g de cobre.
- Calcule la masa atómica del cobre.
 - ¿Qué volumen de cloro se desprendió durante el proceso electrolítico en el ánodo (medido a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 760 mm de Hg)?
 - ¿Cuál era el contenido real de Cu (en % peso) en la pieza original, si al cabo de 25 minutos de paso de corriente se observó que el peso del cátodo no variaba?
- Datos. $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}$.

20. La electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de cobre (II) (CuSO_4) se efectúa según la reacción iónica neta siguiente: $2\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac})$. Calcule:
- Los gramos que se necesitan consumir de CuSO_4 para obtener 4,1 moles de O_2 .
 - ¿Cuántos litros de O_2 se han producido en el apartado anterior a 25°C y 1 atm.
 - ¿Cuánto tiempo es necesario (en minutos) para que se depositen 2,9 g de cobre con una intensidad de corriente de 1,8 A?
Datos. $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
Masas atómicas (u): $\text{Cu}=63,5$; $\text{S}=32$; $\text{O}=16$
21. Dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones acuosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y AgNO_3 respectivamente, están montadas en serie (pasa la misma intensidad por ambas). Si en 1 hora se depositan en la segunda cuba 54,5 g de cobre, calcule:
- La intensidad de corriente que atraviesa las cubas.
 - Los gramos de plata que se depositarán en la primera cuba tras dos horas de paso de la misma intensidad de corriente.
Datos: $F = 96500 \text{ C}$; masas atómicas (u): $\text{Cu} = 63,5$ $\text{Ag} = 107,9$.
22. Se colocan en serie una célula electrolítica de AgNO_3 y otra de CuSO_4 .
- ¿Cuántos gramos de $\text{Cu}(\text{s})$ se depositan en la segunda célula mientras se depositan 2 g de $\text{Ag}(\text{s})$ en la primera?
 - ¿Cuánto tiempo ha estado pasando corriente si la intensidad era de 10 A?
Datos: Masas atómicas (u): $\text{Ag}=107,87$ y $\text{Cu}=63,54$; Faraday = $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
23. Una disolución que contiene un cloruro MCl_x de un metal, del que se desconoce su estado de oxidación, se somete a electrólisis durante 69,3 minutos. En este proceso se depositan 1,098 g del metal M sobre el cátodo, y además se desprenden 0,79 l de cloro molecular en el ánodo (medidos a 1 atm y 25°C).
- Indique las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
 - Calcule la intensidad de corriente aplicada durante el proceso electrolítico.
 - ¿Qué peso molecular tiene la sal MCl_x disuelta?
Datos: $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ Masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{M} = 50,94$; $1 F = 96485 \text{ C}$

Problemas selectividad.

1. (2011 O)
 - a) Ajustar por el método del ión-electrón la siguiente ecuación, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción: $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - b) Nombrar todas las sustancias, excepto el H_2O , que aparecen en ella. ¿Cuál es la especie oxidante?

2. (2011 E)
 - a) Ajustar por el método del ión-electrón la ecuación siguiente e indicar, razonándolo, cuáles son las especies oxidante y reductora.
 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - b) Nombrar los ácidos y sales que aparecen en la ecuación anterior.

3. (2011 E) b) Dada la reacción $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, razone si es de oxidación-reducción

4. (2012 O) Teniendo en cuenta los potenciales estándar siguientes:
 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ V}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$; $\text{H}^+(\text{ac})/\text{H}_2 = 0,00 \text{ V}$
 - a) Deduzca, razonadamente, si los metales cinc, cobre y hierro reaccionarán al añadirlos, cada uno de ellos por separado, a una disolución ácida con $[\text{H}^+(\text{ac})] = 1 \text{ M}$.
 - b) Si se dispone de una disolución de Fe^{2+} de concentración 1 M, ¿cuál de los otros dos metales permitiría obtener Fe al introducirlos en esta disolución? Escriba, para este caso, las semirreacciones de oxidación y de reducción e indique qué especie se oxida y cuál se reduce.

5. (2012 E)
 - a) Ajuste por el método del ión-electrón la siguiente reacción:
 $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
Indique también las semirreacciones de oxidación y de reducción.
 - b) Nombre los compuestos que intervienen en la reacción exceptuando el agua.

6. (2013 E)
 - a) Ajustar por el método del ión-electrón la ecuación siguiente e indicar, razonándolo, cuáles son las especies oxidante y reductora:
 $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - b) Nombrar los ácidos y sales que aparecen en la ecuación anterior.

7. (2013 E) Al efectuar la electrolisis de una disolución de HCl se desprende cloro molecular en el ánodo. ¿Qué volumen de cloro, medido en condiciones normales, se desprenderá al pasar una carga de 50.000 culombios?
Masas atómicas (u): Cl=35,5; 1F(Faraday)=96500 C(culombios). $R=0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8. (2014 O) Para la reacción: $I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO + H_2O$
- Determinar la especie que se oxida y la que se reduce
 - Determinar los productos de la oxidación y la reducción
 - Ajustar la ecuación por el método del ión electrón.
9. (2014 E) Se tiene una pila galvánica compuesta por una semipila de Fe^{2+}/Fe y otra de Co^{2+}/Co , en condiciones estándar.
- ¿Cuál de ellas es el ánodo y cuál es el cátodo y por qué?
 - ¿Qué reacción electroquímica se produce?
 - ¿Cuál es el reductor?
 - ¿Cuál es el potencial de la pila?
- Potenciales normales de reducción: $Fe^{2+}/Fe = -0,44 V$; $Co^{2+}/Co = -0,28 V$.
10. (2015 O)
- Indicar los números de oxidación del nitrógeno en las siguientes especies; N_2 ; NO ; NO_2 ; N_2O ; N_2O_4 .
 - Escribir la semirreacción de reducción del ácido nítrico (HNO_3) a óxido nítrico (NO),
 - y proponer la expresión del peso equivalente del ácido nítrico en esta semirreacción en función de la masa molar.
11. (2015 E) Dada la reacción de oxidación-reducción $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$,
- Ajustar la reacción por el método del ión-electrón, indicando qué sustancias actúan como oxidante y reductor.
 - ¿Cuántos ml de HNO_3 0,5 M se necesitan para obtener 800 ml de NO_2 , medidos a $25^\circ C$ y 750 mm de Hg?
- Masas atómicas (u): $H=1$, $N=14$, $O=16$. $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
12. (2015 E) Se hacen reaccionar 4 g de una muestra, cuya pureza en aluminio es del 75 % en masa, con 400 mL de HCl 0,6 M.
- La reacción que se produce es: $Al(s) + HCl(ac) \rightarrow AlCl_3(ac) + H_2(g)$
- Ajustar la reacción, razonando cuál es el reactivo en exceso;
 - Si se obtienen 1,85 L de $H_2(g)$, en condiciones normales, ¿cuál será el rendimiento de la reacción?
- Masas atómicas (u): $H=1$, $Al=27$, $Cl=35,5$.
13. (2016 O) La notación de una pila galvánica es la siguiente: $Cd/Cd^{2+}(1 M)//Ag^+(1 M)/Ag$.
- Escribir la reacción global de la pila, indicando el electrodo que actúa como ánodo y el que actúa como cátodo.
 - Calcular la fuerza electromotriz estándar de la pila.
- Potenciales de electrodo (V): $E^\circ (Ag^+/Ag)=0,80$; $E^\circ (Cd^{2+}/Cd)=-0,40$.

- 14.** (2016 E) Dada la reacción redox: $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- Ajustar la reacción por el método del ión electrón y nombrar todos los compuestos, excepto H_2O .
 - ¿Qué volumen de SO_2 (a 1,2 atm y 27°C) reacciona completamente con 500 ml de una disolución $2,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KMnO_4 ?
 $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 15.** (2017 O)
- Ajustar, por el método del ión electrón, la siguiente reacción redox y nombrar todas las sales y ácidos que aparecen en la reacción:
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - Indicar las especies que actúan como oxidante y como reductor
- 16.** (2017 E) Se intenta construir una pila galvánica cuyo cátodo sea el electrodo Pb^{2+}/Pb ; para ello, se tiene otros dos electrodos: Ag^+/Ag y Zn^{2+}/Zn .
- Razonar cuál de estos dos electrodos se puede usar como ánodo.
 - Indicar en esquema la pila formada y calcular su fuerza electromotriz estándar.
Potenciales normales de electrodo (V): $\text{Ag}^+/\text{Ag}=+0,80$; $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}=-0,13$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}=-0,76$
- 17.** (2018 O) En un recipiente conteniendo una disolución azulada 1 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, se introduce una lámina de aluminio. Se observa que mientras la disolución se va decolorando en la lámina aparece un depósito amarillento.
- Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción que se producen en el recipiente, indicando cuál es el ánodo y el cátodo.
 - Proponer un esquema de una pila en cuya reacción redox sea igual a la del proceso anterior y calcular el potencial normal de esa pila.
Potenciales normales de electrodo (V): $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = + 0,34$; $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = - 1,66$
- 18.** (2018 E) Dada la reacción: $\text{HCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ajustar la reacción por el método ion-electrón, identificando las sustancias oxidante y reductora y nombrando todas las sales que aparecen en la reacción.
 - Calcular la masa de K_2CrO_4 necesaria para producir 92,25 L de Cl_2 gaseoso medidos a 1,2 atm y 300 K.
Masas atómicas (u): O=16; K=39; Cr=52 $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 19.** (2019 O) Para la siguiente reacción redox: $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{HCl}(\text{l}) \leftrightarrow \text{MnCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Determinar la especie que se oxida y la que se reduce.
 - Ajustar la ecuación por el método del ion-electrón.
 - Calcular la masa (en gramos) de MnO_2 necesaria para producir 50 L de Cl_2 medidos a 1,5 atm y 350 K.
 $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; Masas atómicas (u): Mn=54,94; O=16

20. (2019 E) Conocidos los potenciales normales de reducción de los siguientes pares redox: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=+0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=+0,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0,76 \text{ V}$
- Indicar, **razonadamente**, la especie más oxidante y la más reductora.
 - Explicar** qué sucedería si se introduce una barra de cinc en una disolución de iones Ag^+ .
 - Calcular el potencial de la pila formada por los electrodos de cobre y cinc, escribiendo las semi-reacciones de oxidación y reducción, **indicando**, el ánodo y el cátodo.
21. (2020 O) Sean los electrodos K^+/K y Zn^{2+}/Zn . Se pide:
- Realizar el esquema de una pila indicando cátodo y ánodo.
 - Escribir las semirreacciones correspondientes y la reacción global. Calcular el potencial estándar de la pila.
 - ¿Qué tipo de especie química se utilizaría para la construcción del puente salino? Justificar la respuesta.
Potenciales normales de reducción estándar: $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,93 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$
22. (2020 O) Sea la reacción $\text{NaNO}_2 + \text{NaMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Ajustar por el método del ión-electrón las semirreacciones y la reacción global.
 - Indicar cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.
 - Nombrar los siguientes compuestos de la reacción anterior: NaNO_2 ; NaMnO_4 ; MnSO_4 ; NaNO_3 .
23. (2020 E) Razonar y escribir las posibles reacciones que se produzcan cuando, en condiciones normales o estándar:
- se introduce una barra de cinc en una disolución acuosa de Pb^{2+}
 - se sumerge un trozo de plata metálica en una disolución acuosa de Pb^{2+} .
 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$
24. (2020 E) En una celda electrolítica se tiene una disolución de CuCl_2 .
- Calcular qué cantidad de carga (en Culombios) se necesita para obtener mediante electrólisis 1,27 g de Cu.
 - Si se hace pasar una intensidad de 3 A por la celda electrolítica se depositan 0,89 g de Cu. Determinar el tiempo (en minutos) que ha estado pasando la corriente.
Datos: 1 F (Faraday) = 96500 C; Masa atómica (u): Cu= 63,5.