

-
- 1.- Estado de oxidación.
 - 2.- Concepto de oxidación y reducción.
 - 3.- Ajuste de ecuaciones redox por el método del ión-electrón.
 - 3.1. Reacciones en medio ácido.
 - 3.2. Reacciones en medio básico.
 - 4.- Valoraciones de oxidación-reducción.
 - 5.- Pilas electroquímicas (células galvánicas).
 - 6.- Potenciales de reducción estándar. Escala de potenciales.
 - 6.1. Electrodo de hidrógeno. Pilas con hidrógeno.
 - 6.2. Espontaneidad de los procesos redox.
 - 7.- Electrólisis.
 - 7.1. Aplicaciones. Electrólisis de sales
 - 7.2. Comparación de pilas y cubas electrolíticas.
 - 7.3. Ecuación de Faraday.
 - 8.- Aplicaciones industriales de procesos redox:
 - 8.1. Corrosión.
 - 8.2. Protección catódica.
-

1.-ESTADO DE OXIDACIÓN (E.O.) .NÚMERO DE OXIDACIÓN.

“Es la carga que tendría un átomo si todos sus enlaces fueran iónicos, es decir, considerando todos los enlaces covalentes polares como si en vez de tener fracciones de carga tuvieran cargas completas”.

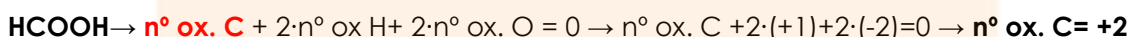
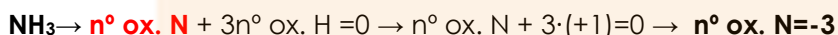
En el caso de enlaces covalentes polares habría que suponer que la pareja de electrones compartidos están totalmente desplazados hacia el elemento más electronegativo.

El E.O. no tiene porqué ser la carga real que tiene un átomo, aunque a veces coincide.

CO₂: el átomo de C forma dos enlaces covalentes con dos átomos de O más electronegativo que él. Comparte los 4e⁻, pero para saber cuales son los E.O. hay que suponer que el C los pierde, y que el O los gana, con lo cual la carga que tendría el C sería “+4” y la del O “-2”, E.O. (C) = +4; E.O. (O) = -2.

El **S** tiene estados de oxidación +2, +4 y +6 según comparta 2, 4 o los 6 electrones de valencia con un elemento más electronegativo (por ejemplo O).

Para el cálculo de los estados de oxidación la suma de los E.O. de una molécula neutra es siempre 0 y de un ion es igual a su carga eléctrica.



2.-DEFINICIÓN DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

El término **OXIDACIÓN** comenzó a usarse para indicar que un compuesto incrementaba la proporción de átomos de Oxígeno.

Igualmente, se utilizó el término de **REDUCCIÓN** para indicar una disminución en la proporción de oxígeno.

Actualmente, ambos conceptos no van ligados a la mayor o menor presencia de Oxígeno. Se utilizan las siguientes definiciones:

- **OXIDACIÓN:** Pérdida de electrones (o aumento en el número de oxidación).
- **REDUCCIÓN:** Ganancia de electrones (o disminución en el número de oxidación).

Siempre que se produce una **oxidación** debe producirse *simultáneamente* una **reducción**. Cada una de estas reacciones se denomina **semirreacción**.

Ejemplos:

a) Si introducimos un electrodo de cobre en una disolución de AgNO_3 , de manera espontánea el cobre se oxidará pasando a la disolución como Cu^{2+} , mientras que la Ag^+ de la misma se reducirá pasando a ser plata metálica: a) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidación); b) $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ (reducción).

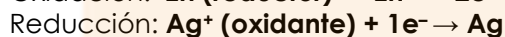
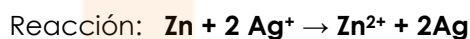
b) Igualmente, al introducir una lámina de cinc en una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ésta se recubre de una capa de plomo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidación); $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ (reducción).

c) Al añadir $\text{HCl}(\text{ac})$ sobre $\text{Zn}(\text{s})$ se produce ZnCl_2 y se desprende $\text{H}_2(\text{g})$ que, al ser un gas inflamable, produce una pequeña explosión al acercarle un cerilla encendida.

OXIDANTES Y REDUCTORES

- **OXIDANTE:** Es la sustancia capaz de oxidar a otra, con lo que ésta se reduce.
- **REDUCTOR:** Es la sustancia capaz de reducir a otra, con lo que ésta se oxida.

Ejemplo:



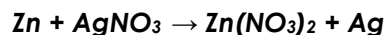
3.- AJUSTE DE REACCIONES REDOX (MÉTODO DEL ION-ELECTRÓN)

Se basa en la conservación tanto de la masa como de la carga (los electrones que se pierden en la oxidación son los mismos que los que se ganan en la reducción).

Se trata de escribir las dos semirreacciones que tienen lugar y después igualar el nº de e^- de ambas, para que al sumarlas los electrones desaparezcan.

Etapas en el ajuste redox:

Ejemplo:



- **Primera:** Identificar los átomos que cambian su E.O.

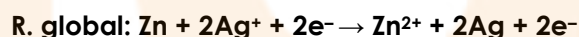
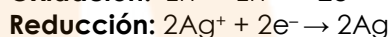
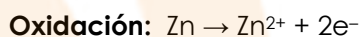


- **Segunda:** Escribir semirreacciones con **moléculas o iones que existan realmente en disolución** ajustando el nº de átomos: (Zn, Ag⁺, NO₃⁻, Zn²⁺, Ag)

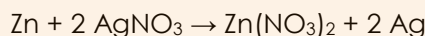


- **Tercera:** Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, estos desaparezcan.

En el ejemplo se consigue multiplicando la segunda semirreacción por 2.



- **Cuarta:** Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox (en el ejemplo, el ion NO₃⁻) y comprobando que toda la reacción queda ajustada:

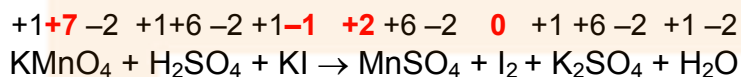


Si la reacción se produce en disolución acuosa, aparecen iones poliatómicos con O (ej SO₄²⁻), y el ajuste se complica pues aparecen también iones H⁺, OH⁻ así como moléculas de H₂O.

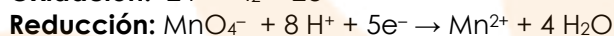
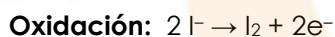
3.1.-Ajuste redox en medio ácido.

En medio ácido los átomos de O que se pierdan en la reducción van a parar al agua (los que se ganen en la oxidación provienen del agua). Los átomos de H provienen del ácido.

Ejemplo:

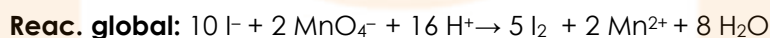
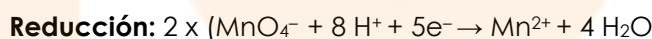
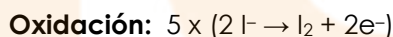


- **Primera:** Identificar los átomos que cambian su E.O.:
- **Segunda:** Escribir semirreacciones con **moléculas o iones que existan realmente en disolución** ajustando el nº de átomos:



Los 4 átomos de O del MnO_4^- han ido a parar al H_2O , pero para formar ésta se han necesitado además 8 H^+ .

- **Tercera:** Ajustar el nº de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



- **Cuarta:** Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox

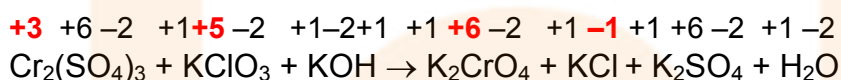
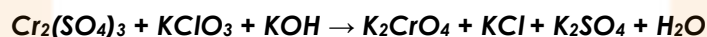


Las 6 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.

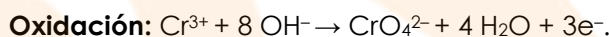
3.2.-Ajuste redox en medio básico

En medio básico los átomos de O que se ganan en la oxidación (o pierden en la reducción) provienen de los OH⁻ (en doble número), formándose o necesitándose tantas moléculas de H₂O como átomos de oxígeno se ganen o pierdan, respectivamente.

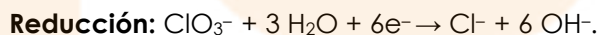
Ejemplo:



- **Primera:** Identificar los átomos que cambian su E.O.:
Moléculas o iones existentes en la disolución:
- **Segunda:** Escribir semirreacciones con **moléculas o iones que existan realmente en disolución** ajustando el n° de átomos:

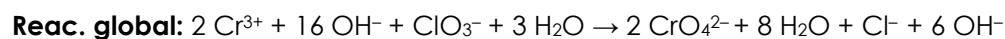
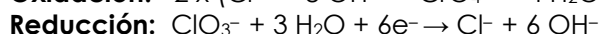
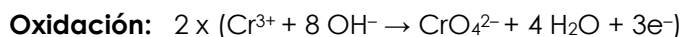


Los 4 átomos de O que se precisan para formar el CrO₄²⁻ provienen de los OH⁻ existentes en el medio básico. Se necesitan el doble pues la mitad de éstos van a parar al H₂O junto con todos los átomos de H.

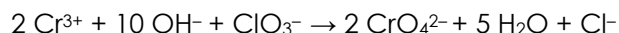


Se precisan tantas moléculas de H₂O como átomos de O se pierdan. Así habrá el mismo n° de O e H.

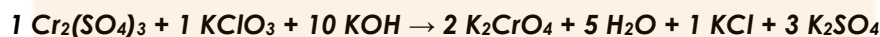
- **Tercera:** Ajustar el n° de electrones de forma que al sumar las dos semirreacciones, éstos desaparezcan:



Eliminando 6 OH⁻ de ambos miembros:



- **Cuarta:** Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



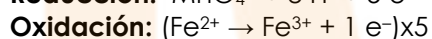
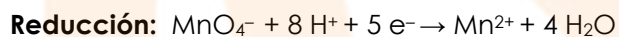
Las 3 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.

4.-VALORACIONES REDOX.

Intentaremos utilizar directamente el concepto de mol, con el inconveniente que conlleva de previo ajuste de reacciones REDOX. En cualquier caso explicaremos todos los conceptos, ejemplificando cada caso.

Ejemplo:

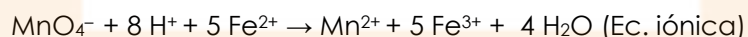
Se valoran 50 ml de una disolución de FeSO_4 acidulada con H_2SO_4 con 30 ml de KMnO_4 0,25 M. ¿Cuál será la concentración del FeSO_4 si el MnO_4^- pasa a Mn^{2+} ?



Como el MnO_4^- (oxidante) precisa de 5 e^- para reducirse y el Fe^{2+} (reductor) pierde 1 e^- , sabemos que 5 moles de FeSO_4 reaccionan por cada mol de KMnO_4

En general y en el caso de disoluciones: $n = V \times \text{Molaridad}$

Así, aplicando la proporción estequiométrica:



Utilizando el factor de conversión (recomendado):

$$\frac{0.25 \text{ moles de } \text{MnO}_4^-}{1 \text{ l de } \text{MnO}_4^-} \cdot \frac{0.03 \text{ l de } \text{MnO}_4^-}{1 \text{ l de } \text{MnO}_4^-} \cdot \frac{5 \text{ moles de } \text{FeSO}_4}{1 \text{ mol de } \text{MnO}_4^-} = 0.0375 \text{ moles de } \text{FeSO}_4$$

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{0.0375 \text{ mol } \text{FeSO}_4}{0.05 \text{ l}} = 0.75 \text{ M}$$

Utilizando el concepto de equivalente (ampliación) :

Sabemos que 1 equivalente redox se corresponde con el número de electrones que pierde o gana la especie química por mol de sustancia.

Así: $1 \text{ mol MnO}_4^- \rightarrow 5 \text{ equivalentes de MnO}_4^-$

$1 \text{ mol de Fe}^{2+} \rightarrow 1 \text{ equivalente de Fe}^{2+}$

Por tanto **$n^\circ \text{ equivalentes} = n^\circ \text{ moles} \cdot \text{valencia redox}$** (1)

De lo anterior se sabe $\text{MnO}_4^- + 5 \text{ Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{ Fe}^{3+}$

$1 \text{ mol} \cdot (5 \text{ eq MnO}_4^-) \quad 5 \text{ moles} (1 \text{ eq Fe}^{2+})$

De esta manera: $n_{\text{eq}}(\text{oxidante}) = n_{\text{eq}}(\text{reductora})$

Es decir: **$V(\text{ox.}) \cdot N(\text{ox.}) = V(\text{red.}) \cdot N(\text{red.})$**

Para saber cuál es la masa equivalente, además de saber de qué sustancia se trata, es necesario conocer en qué sustancia se transforma (semirreacción).

-dividiendo la expresión (1) entre el volumen:

$N = M \cdot \text{valencia}$ → En el ejemplo: $N(\text{KMnO}_4) = 0,25 \text{ M} \times 5 = 1,25 \text{ N}$

$n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-) = n_{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+}) \Rightarrow V(\text{KMnO}_4) \times N(\text{KMnO}_4) = V(\text{FeSO}_4) \times N(\text{FeSO}_4)$

$$N(\text{FeSO}_4) = \frac{30 \text{ ml} \times 1,25 \text{ N}}{50 \text{ ml}} = 0,75 \text{ N} \Rightarrow \text{Molaridad} = 0,75 \text{ M}$$

La forma de proceder para valorar una disolución de sulfato de hierro(II), un reductor, mediante la disolución oxidante, el permanganato de potasio, de concentración conocida es el siguiente:

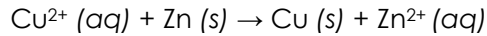
En una bureta se coloca la disolución de KMnO_4 , de color violeta mientras que en el Erlenmeyer se ha introducido un volumen conocido de FeSO_4 , casi incolora, y unas gotas de ácido sulfúrico.

Al adicionar KMnO_4 sobre el sulfato, aquel se decolora al reducirse a Mn^{2+} incoloro.

El final de la reacción se alcanza cuando una gota de permanganato ya no se decolora: la aparición de un color rosa persistente indica el final de la valoración por haberse agotado el reductor.

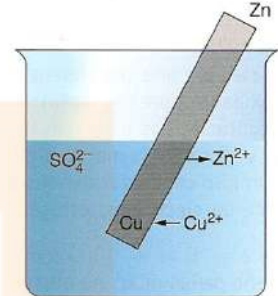
5.-PILAS VOLTAICAS (CÉLULAS GALVÁNICAS).

Si se introduce una barra de Zn en una disolución de CuSO_4 ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) se producirá espontáneamente la siguiente reacción:



El Zn se oxida (pierde electrones) y el Cu^{2+} se reduce (los gana).

Si hacemos que las reacciones de oxidación y reducción se produzcan en recipientes separados (semiceldas), y las conectamos entre sí para que los electrones perdidos en la oxidación del Zn circulen por el exterior y sean los que producen la reducción del Cu^{2+} a Cu, tendremos una pila, puesto que la circulación de electrones es precisamente la corriente eléctrica.



Tipos de electrodos.

Se llama así a cada barra metálica sumergida en una disolución del mismo metal. En una pila hay dos electrodos:

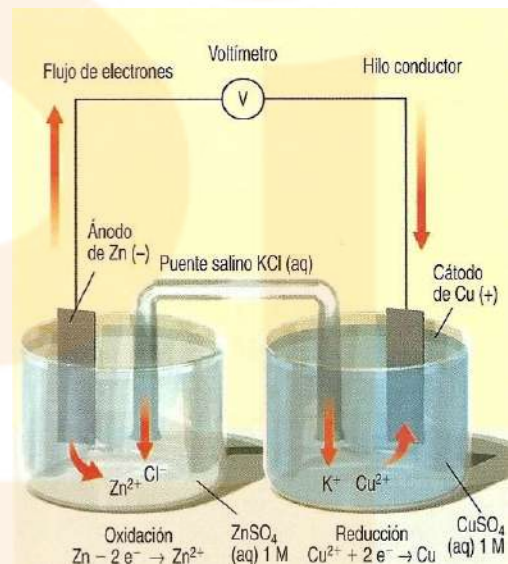
- **Ánodo:** Se lleva a cabo la **oxidación** (allí van los aniones). En el ejemplo anterior sería el electrodo de Zn.
- **Cátodo:** Se lleva a cabo la **reducción** (allí van los cationes). En el ejemplo anterior sería el electrodo de Cu.

5.1. Pila Daniell.

Consta de dos semiceldas, una con un electrodo de Cu en una disolución de CuSO_4 y otra con un electrodo de Zn en una disolución de ZnSO_4 .

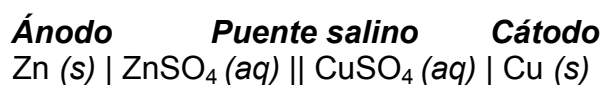
Están unidas por un puente salino que evita que se acumulen cargas del mismo signo en cada semicelda.

Entre los dos electrodos se genera una diferencia de potencial que se puede medir con un voltímetro.



Representación esquemática de una pila (selectividad):

La pila anterior se representaría:



6.-POTENCIAL DE REDUCCIÓN. ESCALA DE POTENCIALES.

Las pilas producen una diferencia de potencial (ΔE_{pila}) que puede considerarse como la diferencia entre los potenciales de reducción de los dos electrodos que la conforman:

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

Consideraremos que cada semirreacción de reducción viene dada por un potencial de reducción. Como en el cátodo se produce la reducción, en todas las pilas $E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ánodo}}$.

Cada pareja de sustancia oxidante-reductora tendrá una mayor o menor tendencia a estar en su forma oxidada o reducida.

El que se encuentre en una u otra forma dependerá de la otra pareja de sustancia oxidante-reductora.

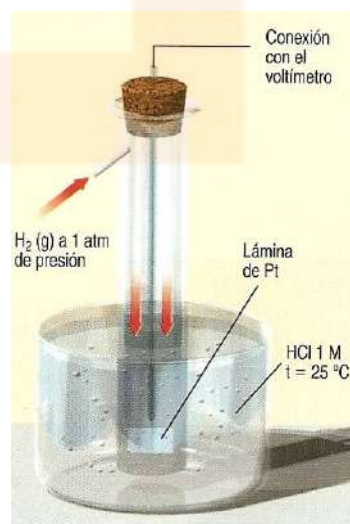
¿Qué especie se reducirá?
Sencillamente, la que tenga un mayor potencial de reducción.

Algunos potenciales normales de reducción (25 °C)

Sistema	Semirreacción	E° (V)
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1 e ⁻ → Li	-3,04
K ⁺ / K	K ⁺ + 1 e ⁻ → K	-2,92
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ → Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1 e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ → Mg	-2,37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ → Al	-1,66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2 e ⁻ → Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0,76
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ → Cr	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,40
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	-0,25
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ → Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	-0,13
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0,00
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	0,34
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2 e ⁻ → 2 I ⁻	0,53
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ → 2 Hg	0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1 e ⁻ → Ag	0,80
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻	1,07
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻	1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ → Au	1,50

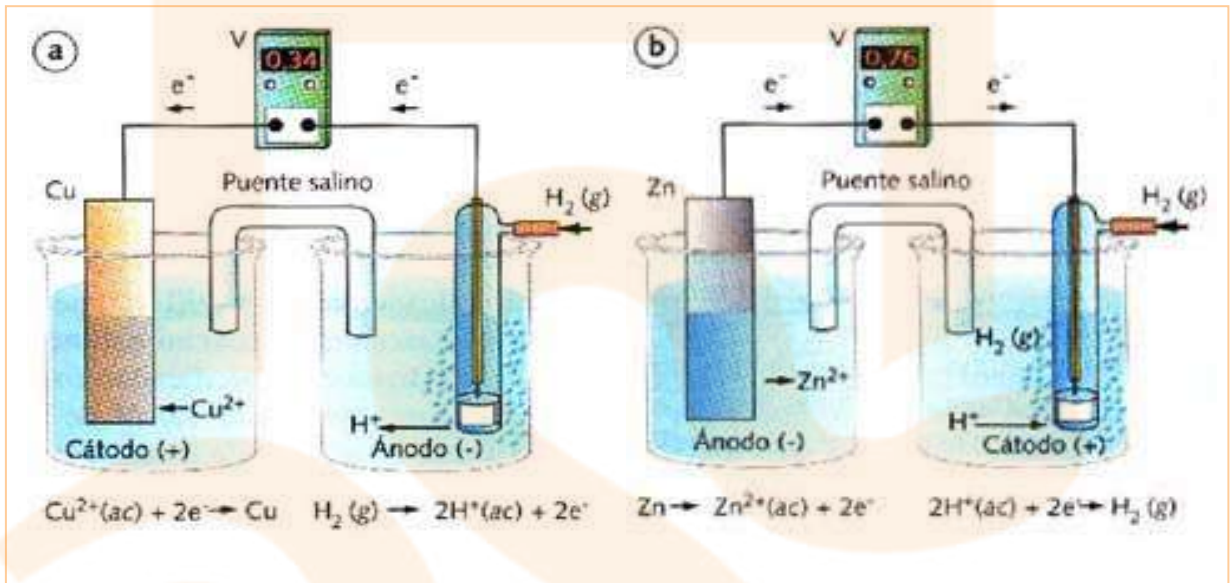
6.1.-Electrodo de hidrógeno. Pilas con hidrógeno. (Electrodo patrón o de referencia).

Al potencial de reducción del electrodo de hidrógeno se le asigna por convenio un potencial de 0,0 V.



Un electrodo de hidrógeno es una lámina de platino sobre el que se burbujea H_2 a una presión de 1 atm a través de una disolución 1 M de H^+ .

Toda pareja oxidante-reductora que tenga más tendencia a reducirse que los H^+ tendrán un potencial de reducción $E > 0$. Igualmente, toda pareja oxidante-reductora que tenga menos tendencia a reducirse que los H^+ tendrán un potencial de reducción $E < 0$.



Según sea el potencial de reducción del metal menor o mayor que 0, reaccionará o no reaccionará con los ácidos para $[H^+] = 1 M$.

Resumiendo:

El Potencial estándar de un electrodo es la diferencia de potencial medida en una pila formada por ese electrodo y el electrodo de hidrógeno, ambos en condiciones estándar.

La fem (fuerza electromotriz) de una pila es la diferencia entre los potenciales de reducción estándar de cada electrodo, cuando se combinan:

$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

NOTA.-El superíndice $^\circ$ indica condiciones estándar para el proceso. Si no fuese así habría que aplicar la variación en los potenciales de electrodo de cátodo y ánodo aplicando la ecuación de Nerst.

6.2.-ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO REDOX.

- **Reacciones espontáneas:** Se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química): **Pilas voltaicas**
- **Reacciones no espontáneas:** Se producen sustancias químicas a partir de energía eléctrica suministrada): **Electrólisis**

Desde el punto de vista termodinámico, las células galvánicas transforman la energía libre de un proceso redox en trabajo eléctrico:

$$\Delta G = W_{\text{eléctrico}} \rightarrow W_{\text{eléctrico}} = -Q \cdot \Delta E_{\text{pila}}$$

Donde Q es la carga transportada por el electrodo. El signo menos indica que el trabajo es cedido al entorno.

Considerando una cantidad de carga fija: $\Delta G^0 = -\Delta E^0_{\text{pila}}$, en consecuencia:

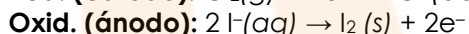
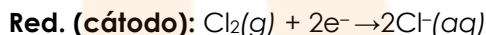
Una reacción redox es espontánea si es positivo el valor de la fuerza electromotriz (fem) o potencial estándar de la pila que podrían formar las dos semirreacciones que constituyen la reacción redox tal como aparece en la ecuación correspondiente.

Si $\Delta E^0_{\text{pila}} > 0$ Espontánea

Si $\Delta E^0_{\text{pila}} < 0$ No Espontánea

Ejemplo: ¿Será espontánea la siguiente reacción redox: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s})$?

La reacción dada es la suma de las siguientes semirreacciones:



Para que la reacción sea espontánea tiene que cumplirse que $\Delta E_{\text{pila}} > 0$:

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = +1,36 \text{ V} - 0,53 \text{ V} = +0,73 \text{ V} > 0$$

luego es **espontánea** (las moléculas de Cl_2 tienen más tendencia a reducirse que las de I_2).

7. ELECTROLÍISIS.

Es el proceso en el que el paso de la corriente eléctrica por una disolución o por un electrolito fundido produce una reacción de oxidación-reducción no espontánea.

La cuba electrolítica es el recipiente en el que se realiza el proceso. Contiene la disolución o el electrolito fundido en el que se sumergen los electrodos conectados a una fuente de corriente continua en la que la cuba recibe los electrones.

El **ánodo**, el electrodo en que se produce la oxidación, se conecta al polo positivo de la fuente de corriente continua.

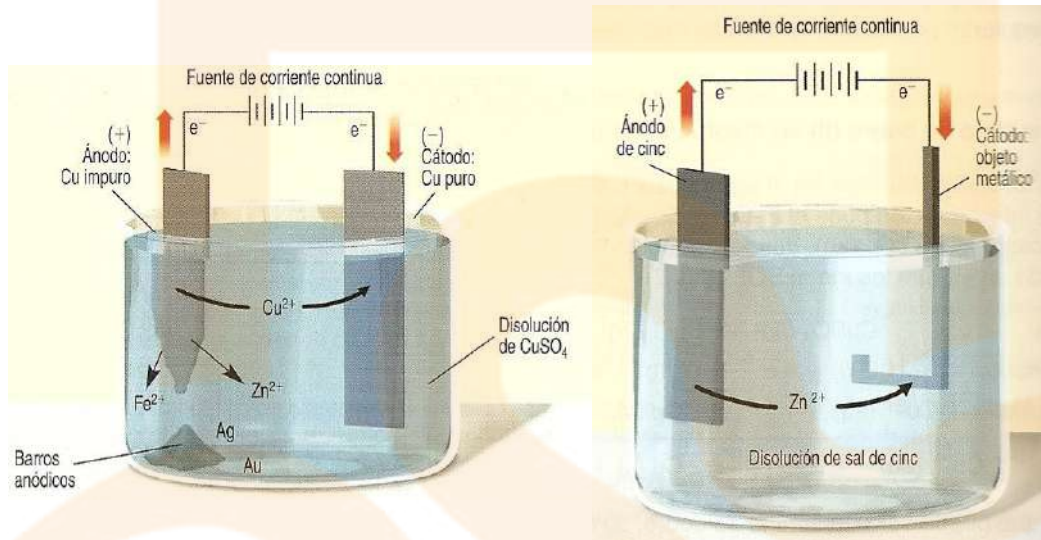
El **cátodo**, el electrodo en que sucede la reducción, se conecta al polo negativo.

Cuando la reacción redox no es espontánea en un sentido, podrá suceder si desde el exterior se suministran los electrones. Cuando el electrodo de Magnesio hace de ánodo (se oxida) frente al de plata que hace de cátodo formando una pila de f.e.m =

3,17 V, se puede forzar la formación de Mg(s) (reducción) si desde el exterior se suministran los 3,17 V que se necesitan vencer (por ejemplo, usando una pila que proporcione mayor voltaje).

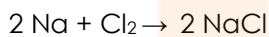
7.1.-Aplicación de la electrólisis.

La electrólisis se utiliza industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales, utilizando la electricidad como fuente de energía. Se pueden utilizar como recubrimientos metálicos.



Electrólisis del NaCl fundido.

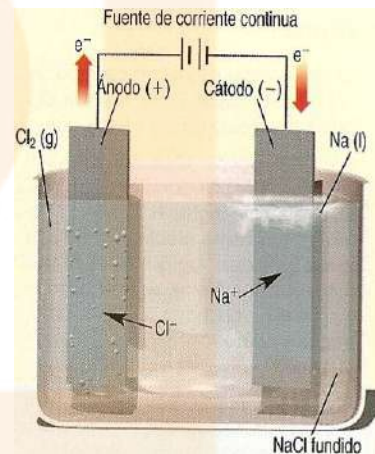
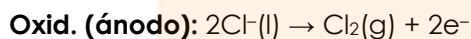
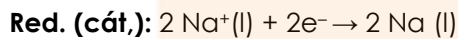
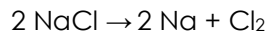
La reacción:



es una reacción espontánea puesto que

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E(\text{Na}^+/\text{Na})$$

Lógicamente, la reacción contraria será no espontánea:



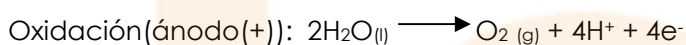
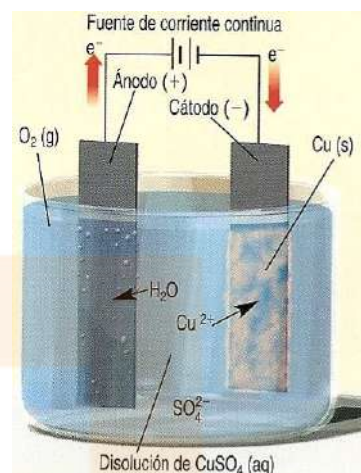
$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -4,07 \text{ V}$$

El valor negativo de E_{pila} reafirma que la reacción no es espontánea. Pero suministrando un voltaje superior a 4,07 V se podrá descomponer el NaCl en sus elementos: Na y Cl₂.

Electrolisis de CuSO₄ en disolución.-

Tenemos dos especies que pueden reducirse, los iones Cu²⁺ y el H₂O. Pero ahora, el potencial de reducción del agua (-0,83), es menor que el del Cu²⁺ (+0.34V), por lo que será esta especie la que se reduzca.

El anión SO₄²⁻, que podría oxidarse en lugar del agua, requiere un potencial mucho mayor, de ahí que se oxide antes el agua y no haya consumo de SO₄²⁻. (Utilizaremos este procedimiento para este tipo de sales).



$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,34\text{ V} - (+1,23\text{ V}) = -0,89\text{ V}$

7.2.-Comparación PILA – CUBA ELECTROLÍTICA.

Pila voltaica	Cuba electrolítica
Produce energía	La energía produce reacción química
Dos electrolitos	Un solo electrolito
Reacción espontáneo	Reacción no espontánea
Ánodo negativo , cátodo positivo	Ánodo positivo , cátodo negativo

7.3.-Leyes de Faraday.

1ª ley: La cantidad de sustancia que se oxida o se reduce en los electrodos de una cuba electrolítica es proporcional a la cantidad de electricidad que la atraviesa.

2ª ley: La cantidad de electricidad necesaria para depositar un mol de cualquier especie en una cuba electrolítica es de 96500C multiplicada por el número de electrones captados o cedidos en el proceso.

La carga de un electrón es de 1,6x10⁻¹⁹ C y la de 1 mol de electrones (6,02x10²³) es el producto de ambos números: 96500 C, conocido normalmente como 1 F (Faraday).

Con un mol de electrones se es capaz de reducir 1 mol de metal monovalente, mientras que se precisarán 2 moles de e⁻ para reducir un mol de metal divalente, etc. En general, si "a" es la carga del catión, se precisarán "a" moles de e⁻ para reducir un mol del citado metal: $M^{a+}(\text{aq}) + a\text{e}^- \rightarrow M(\text{s})$

Nº de moles de metal= $m(\text{g})/M_m$

Nº de moles de electrones= $a \cdot m(\text{g})/M_m$

Como la carga transportada por un mol de electrones es igual a 1 Faraday (96500 C) , la carga total que circula es:

$$Q = a \frac{m(g)}{Mm} F$$

despejando m:

$$m(g) = \frac{Mm}{a \cdot F} Q$$

$$m(g) = \frac{Mm \cdot I \cdot t}{a \cdot F} \quad I = \text{intensidad de corriente ; } t: \text{ tiempo}$$

Ejemplo:

Se realiza la electrólisis de un disolución de tricloruro de hierro, haciendo pasar una corriente de 10 A durante 1 hora. Calcula la cantidad de hierro depositado en el cátodo.

El tricloruro en disolución estará disociado: $\text{FeCl}_3 \rightarrow 3 \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$

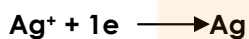
La reducción será: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$

$$m(g) = \frac{M_{at} \times I \times t}{a \times 96500} = \frac{55,8 \frac{\text{g}}{\text{mol M}} \times 10 \text{ A} \times 3600 \text{ s}}{\frac{3 \text{ mol e}^-}{\text{mol M}} \times \frac{96500 \text{ C}}{\text{mol e}^-}} = \boxed{6,94 \text{ g}}$$

Mejor utilizando el factor de conversión:

$$3600 \text{ s} \cdot \frac{10 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol de Fe reducido}}{3 \text{ moles de e}^-} \cdot \frac{55,8 \text{ g de Fe}}{1 \text{ mol de Fe}} = 6,94 \text{ g}$$

Ejemplo: Se han conectado en serie dos cubas electrolíticas que contiene disoluciones acuosas de una sal de Ag^+ y otra de Fe^{3+} .Calcula las masas de plata y hierro que se depositan por electrolisis con una corriente de 1.5 Amperios durante 3 minutos.



Como están en serie por cada celda circula la misma carga:

$$Q = I \cdot t = 1,5 \text{ A} \cdot 3 \text{ min} \cdot (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) = 270 \text{ C}$$

Aplicando la expresión de la ley de Faraday, obtenemos la masa depositada de cada elemento:

$$m(\text{Ag}) = \frac{Mm \cdot Q}{a \cdot F} = \frac{107,87 \text{ g} \cdot 270 \text{ C}}{1 \cdot 96500 \text{ C}} = 0,302 \text{ g}$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{Mm \cdot Q}{a \cdot F} = \frac{55,847 \text{ g} \cdot 270 \text{ C}}{3 \cdot 96500 \text{ C}} = 0,052 \text{ g}$$

Se puede resolver aplicando factores de conversión:

$$m(\text{Ag}) = 270 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{107,87 \text{ g}}{1 \text{ mol Ag}} = 0,302 \text{ g}$$

$$m(\text{Fe}) = 270 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{3 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{55,847 \text{ g}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,052 \text{ g}$$

8.-ALICACIONES INDUSTRIALES DE PROCESOS REDOX.-

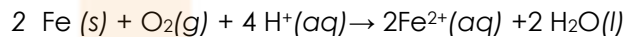
8.1. Corrosión

Un problema muy importante es la corrosión de los metales; por ejemplo, el hierro:

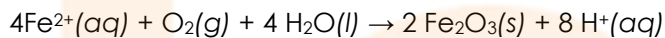
Una zona de la superficie del hierro actúa como ánodo, otra como cátodo.

Oxid. (ánodo): $\text{Fe (s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Red. (cátodo): $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



En una segunda fase el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en presencia de oxígeno atmosférico:



Para la primera fase:

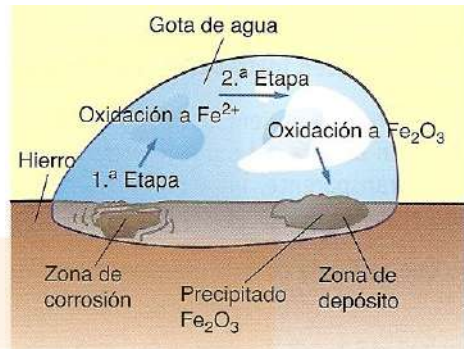
La fuerza electromotriz de esta se puede calcular haciendo uso de los potenciales de reducción estándar de tabulados para el Fe y el agua:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 1,23 - (-0,44) = 1,67\text{ V}$$

Valor positivo y considerablemente alto, lo que nos indica que el proceso es espontáneo.

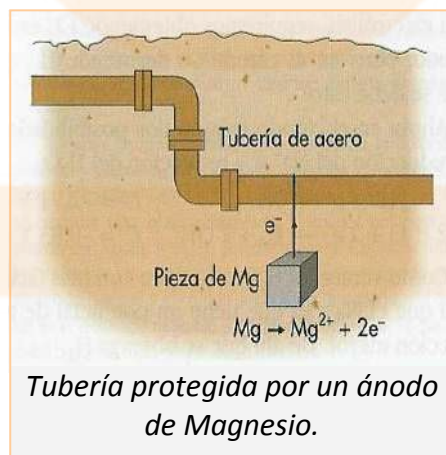
Para la segunda fase:

Se forma la herrumbre y se regeneran los protones consumidos en la primera. Esta herrumbre se deposita en forma de polvo ocre que no frena la oxidación.



8.2. PROTECCIÓN CATÓDICA

Para prevenir la corrosión se lleva a cabo la "protección catódica" que consiste en soldar a la tubería de hierro a un ánodo de Mg que forma una pila con el Fe y evita que éste se oxide, ya que quien se oxida es el Mg (ÁNODO DE SACRIFICIO).



PROBLEMAS PROPUESTOS

Número de oxidación y conceptos generales.

- 1.- Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones. En la reacción: $2 \text{AgNO}_3(\text{ac}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$. **a)** Los cationes Ag^+ actúan como reductores; **b)** Los aniones NO_3^- actúan como oxidantes; **c)** el $\text{Fe}(\text{s})$ es el oxidante; **d)** el $\text{Fe}(\text{s})$ se ha oxidado a Fe^{2+} ; **e)** los cationes Ag^+ se han reducido a $\text{Ag}(\text{s})$.
- 2.- Indica el nº de oxidación de cada elemento en los siguientes compuesto e iones: **a)** NH_4ClO_4 ; **b)** CaH_2 ; **c)** HPO_4^{2-} ; **d)** ICl_3 ; **e)** HCOOH ; **f)** $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$.
- 3.- Determina los estados de oxidación de todos los elementos químicos presentes en las siguientes sustancias: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido hipocloroso, cloruro de calcio, sulfato de hierro (III).
- 4.- Determina los estados de oxidación de todos los elementos químicos presentes en las siguientes sustancias: yoduro de plata, trióxido de azufre, ion sulfito, ion cromato, ion perclorato, ion nitrito.

Ajuste redox

- 5.- El zinc reacciona con el ácido nítrico para dar nitrato de zinc y nitrato de amonio en disolución **a)** Escribe y ajusta la reacción por el método del ion electrón; **b)** calcula los gramos de ácido nítrico que se necesitan para disolver 10 g de zinc.
- 6.- Ajusta por el método del ion-electrón las siguientes reacciones en medio ácido:
 - a)** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HI} + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 + \text{KClO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - b)** $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{NO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 - c)** $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - d)** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 - e)** $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - f)** $\text{KMnO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 7.- Ajusta por el método del ion electrón las siguientes reacciones en medio básico:
 - a)** $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - b)** $\text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 - c)** $\text{KMnO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
- 8.- Escribe y ajusta la siguiente reacción redox, indicando la especie que se oxida y la que se reduce, así como la oxidante y la reductora: el permanganato de potasio y el ácido sulfhídrico, en medio ácido sulfúrico forman azufre y sulfato de manganeso (II).
- 9.- Sabiendo que la reacción del dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) con cloruro de estaño (II) en presencia de ácido clorhídrico conduce a la obtención de cloruro de estaño (IV) y cloruro de cromo (III), escribe y ajusta la correspondiente reacción redox.
- 10.- Ajustar por el método del ion-electrón, la reacción de oxidación de yoduro de potasio a yodo mediante clorato de potasio en medio básico (pasando a cloruro de potasio). ¿Cuánto clorato de potasio se necesitará para obtener 250 g de yodo suponiendo que la reacción es total?
- 11.- Completar y ajustar, por el método del ion-electrón, las siguientes reacciones:
 - a)** ácido sulfhídrico con dicromato de potasio en medio ácido clorhídrico para

dar azufre cloruro de cromo(III) y cloruro de potasio; **b)** dióxido de azufre con permanganato de potasio en medio ácido sulfúrico para dar ácido sulfúrico y Mn^{2+} ; **c)** metaarsenito de potasio con permanganato de potasio en disolución de KOH para dar metaarseniato de potasio y dióxido de manganeso.

Valoración redox.

- 12.- Ponemos en un vaso de precipitados 175 ml de cloruro de hierro (II), acidulados con HCl, que se valoran con 47 ml. de una disolución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,20 M, **a)** Fórmula y ajusta la reacción redox sabiendo que se forman cloruro de hierro (III) y cloruro de cromo (III); **b)** calcular la masa de cloruro de hierro (II) contenida en el vaso.

Pilas y Potenciales de reducción.

- 13.- En las dos pilas formadas por siguientes electrodos: **a)** cobre-plomo y **b)** plomo-hierro, predecir la polaridad de los electrodos (ánodo y cátodo) en cada caso, la f.e.m. de la pila, las notaciones de las mismas y las reacciones que tienen lugar en cada una. Potenciales de reducción (V): Cu^{2+}/Cu : 0,34; Pb^{2+}/Pb : -0,13; Fe^{2+}/Fe : -0,44.
- 14.- Los potenciales normales de reducción en condiciones estándar de los pares Cu^{2+}/Cu , Pb^{2+}/Pb y Zn^{2+}/Zn son respectivamente, 0,34 V, -0,13 V y -0,76 V. **a)** Explica, escribiendo las reacciones correspondientes qué metal/es producen desprendimiento de hidrógeno al ser tratados con un ácido **b)** Haz un esquema y escribe las reacciones de ánodo y cátodo de la pila formada por electrodos de Zn y Pb.
- 15.- Deduce razonadamente y escribiendo la ecuación ajustada: **a)** Si el hierro en su estado elemental puede ser oxidado a Fe(II) con MoO_4^{2-} **b)** Si el hierro(II) puede ser oxidado a Fe(III) con NO_3^- . **Datos:** $E_0(MoO_4^{2-}/Mo^{3+}) = 0,51$ V; $E_0(NO_3^-/NO) = 0,96$ V; $E_0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V; $E_0(Fe^{2+}/Fe^0) = -0,44$ V.
- 16.- De los siguientes metales: Al, Fe, Ag, Au y Ni, justifica cuales reaccionarán espontáneamente con iones Cu^{2+} . Escribe las reacciones que se produzcan. (E_0 (reducción) (V): $Al^{3+} \rightarrow Al = -1,66$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe = -0,44$; $Ag^+ \rightarrow Ag = 0,80$; $Au^{3+} \rightarrow Au = 1,50$; $Ni^{2+} \rightarrow Ni = -0,25$; $Cu^{2+} \rightarrow Cu = 0,34$)
- 17.- Considera la reacción: $HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO(g) + H_2O$ **a)** Ajuste la reacción por el método del ion-electrón. **b)** ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atm y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?
- 18.- Una muestra de 20 g de latón (aleación de cinc y cobre) se trata con ácido clorhídrico, desprendiéndose 2,8 litros de hidrógeno gas medidos a 1 atm y 25 °C. **a)** Formule y ajuste la reacción o reacciones que tienen lugar. **b)** Calcule la composición de la aleación, expresándola como % en peso. **Datos:** $R = 0,082$ atm · l · K⁻¹ · mol⁻¹; $E_0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V; $E_0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ V; $E_0(H^+/H_2) = 0,00$ V;
- 19.- Razona cual de las siguientes reacciones será posible y completa éstas: **a)** $Cu^{2+} + H^+ \rightarrow$; **b)** $Cu^{2+} + H_2 \rightarrow$; **c)** $Cu^0 + H^+ \rightarrow$; **d)** $Cu^0 + H_2 \rightarrow$. **Datos:** $[Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ ($E_0 = 0,34$ V); $2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ($E_0 = 0,00$ V)].

- 20.- Dados los datos de potencial estándar de reducción de los siguientes sistemas: $E_o(I_2/I^-) = 0,53 \text{ V}$; $E_o(Br_2/Br^-) = 1,07 \text{ V}$ $E_o(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$. Indica razonadamente: **a)** ¿Cuál es la especie química más oxidante entre otras las mencionadas anteriormente? **b)** ¿Cuál es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse? **c)** ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion ioduro? **d)** ¿Es espontánea la reacción entre el ion cloruro y el bromo molecular?
- 21.- Los electrodos de una pila galvánica son de aluminio y cobre. **a)** Escriba las semirreacciones que se producen en cada electrodo, indicando cuál será el ánodo y cuál será el cátodo **b)** Calcule la fuerza electromotriz de la pila. **c)** ¿Cuál será la representación simbólica de la pila? **d)** Razone si alguno de los dos metales produciría hidrógeno gaseoso al ponerlo en contacto con ácido sulfúrico. **Datos:** Potenciales normales; $Al^{3+}/Al = -1,67 \text{ V}$ $Cu^{2+}/Cu = 0,35 \text{ V}$; $H^+/H_2 = 0,00 \text{ V}$.
- 22.- Razone: **a)** Si el cobre metal puede disolverse en HCl 1 M para dar cloruro de cobre (II) e hidrógeno molecular (H_2). **b)** ¿Podría disolverse el Zn? **Datos:** $E_o(V) Cu^{2+}/Cu^0 = 0,34$; $2H^+/H_2 = 0,00$; $Zn^{2+}/Zn = -0,76$
- 23.- Dados los equilibrios: $KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + FeCl_3 + KCl + H_2O$; $KMnO_4 + SnCl_2 + HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + SnCl_4 + KCl + H_2O$ **a)** Ajuste ambas reacciones y justifique si están desplazadas a la derecha; **b)** Calcule el volumen de $KMnO_4$ 0,1 M necesario para oxidar el Fe^{2+} y el Sn^{2+} contenidos en 100 g de una muestra que contiene partes iguales en peso de sus cloruros. **Datos:** $(E_o): MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,56$; $E_o Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77$; $E_o Sn^{4+}/Sn^{2+} = 0,13$.
- 24.- El ácido nítrico en disolución 1 M reacciona con níquel metálico produciendo nitrato de níquel y monóxido de nitrógeno. Calcule el potencial normal de la reacción y deduzca si se produciría esta reacción con el oro metal. Indique los agentes oxidante y reductor en cada caso: **Datos:** $E_o(NO_3^-/NO) = 0,96 \text{ V}$; $E_o(Ni^{2+}/Ni) = -0,25 \text{ V}$; $E_o(Au^{3+}/Au) = 1,50 \text{ V}$.
- 25.- Dada la siguiente tabla de potenciales normales:
- | | |
|-------------------|---------|
| Ce^{4+}/Ce^{3+} | 1,61 V |
| Cl_2/Cl^- | 1,36 V |
| Fe^{3+}/Fe^{2+} | 0,77 V |
| Cu^{2+}/Cu | 0,34 V |
| Pb^{2+}/Pb | -0,13 V |
| Fe^{2+}/Fe | -0,44 V |
| Zn^{2+}/Zn | -0,76 V |
| Be^{2+}/Be | -1,85 V |
- a)** Escriba la notación de una pila en la que ambos electrodos sean metálicos, eligiendo los dos pares redox que den lugar a una fuerza electromotriz máxima y calcule el valor de la misma. **b)** Calcule la diferencia de potencial mínima que se debe aplicar a una celda electrolítica que contiene cloruro ferroso fundido para que se deposite el metal.
- 26.- Indicar qué reacciones tienen en el ánodo y el cátodo y el voltaje de la pila correspondiente: **a)** $Zn^{2+} \rightarrow Zn$ y $Pb^{2+} \rightarrow Pb$; **b)** $Cl_2 \rightarrow 2 Cl^-$ y $Cd^{2+} \rightarrow Cd$; **c)** $Ag^+ \rightarrow Ag$ y $Pb^{2+} \rightarrow Pb$. **Datos:** $E_o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$; $E_o(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$; $E_o(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$; $E_o(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 \text{ V}$; $E_o(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$.

Electrólisis.

- 27.- Electrolizamos una disolución de sulfato de cinc (II) usando corriente de 15 A: durante 5 minutos, la cantidad de metal depositada en el cátodo es de 1,53 g; **a)** escribe la reacciones que se producen en ánodo y cátodo (sabemos que el ánodo se desprende O_2); **b)** calcula la masa atómica del Zn.
- 28.- Se montan en serie dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de $AgNO_3$ y de $CuSO_4$, respectivamente. Calcula los gramos de plata que se depositarán en la primera si en la segunda se depositan 6 g de Cu.

- 29.- Durante la electrólisis del cloruro de magnesio fundido: a) ¿cuántos gramos de Mg se producen cuando pasan $5,80 \cdot 10^3$ Culombios a través de la célula? b) ¿cuánto tiempo se tarda en depositar 1,50 g de Mg con una corriente de 15 A?
- 30.- ¿Qué volumen de cloro se obtiene a 27 °C y 700 mm de Hg de presión en una electrólisis de NaCl, haciendo pasar una corriente de 100 A durante 10 horas?
- 31.- Deseamos recubrir de plata un tenedor metálico mediante la electrólisis de una disolución de nitrato de plata. ¿Actuará como ánodo o como cátodo el tenedor? ¿Durante cuánto tiempo tiene que pasar una corriente de 2 A para platear la superficie de 20 cm² si se desea que la capa depositada sea de 0,1 mm de espesor sabiendo que la densidad de la plata es de 10,5 g/cm³?
- 32.- El cinc metálico puede reaccionar con los iones hidrógeno oxidándose a cinc(II). a) ¿Qué volumen de hidrógeno medido a 700 mm de mercurio y 77°C se desprenderá si se disuelven completamente 0,5 moles de cinc? b) Si se realiza la electrólisis de una disolución de cinc(II) aplicando una intensidad de 1,5 amperios durante 2 horas y se depositan 3,66 g de metal, calcule la masa atómica del cinc. Datos: F = 96500 C.

EJERCICIOS SELECTIVIDAD.

Selectividad 2004

1. Al realizar la electrólisis de ZnCl₂ fundido, haciendo pasar durante cierto tiempo una corriente de 3 A a través de una celda electrolítica, se depositan 24'5 g de cinc metálico en el cátodo.
Calcule:
a) El tiempo que ha durado la electrólisis.
b) El volumen de cloro liberado en el ánodo, medido en condiciones normales.
Datos: F = 96500 C. Masa atómica: Zn = 65'4.
2.
a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1'5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa 0'1 M en iones Cu⁺². ¿Cuánto tiempo tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico?
b) ¿Qué intensidad de corriente eléctrica hay que hacer pasar a través de una disolución acuosa de iones Au⁺³ si se quiere obtener 1 gramo de oro metálico en 30 minutos?
Datos: F = 96500 C. Masas atómicas: Au = 197; Cu = 63'5.
3. Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes transformaciones es una reacción de oxidación-reducción, identificando, en su caso, el agente oxidante y el reductor:
a) $2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2$
b) $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
c) $2 \text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Br}_2$
4. Dada la siguiente reacción redox: $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
b) Calcule la molaridad de la disolución de HCl si cuando reaccionan 25 mL de la misma con exceso de K₂Cr₂O₇ producen 0'3 L de Cl₂ medidos en condiciones normales.

5. Una pila electroquímica se representa por: $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} (1\text{M}) \parallel \text{Sn}^{2+} (1\text{M}) \mid \text{Sn}$.
- Dibuje un esquema de la misma indicando el electrodo que hace de ánodo y el que hace de cátodo.
 - Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila.
 - Indique el sentido del movimiento de los electrones por el circuito exterior.
6. Dada la siguiente reacción redox: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBr} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
 - Calcule el volumen de SO_2 , medido a 700 mm de Hg y 25 °C, que se puede obtener a partir de 50 g de KBr y exceso de H_2SO_4 .
- Datos: $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: K = 39; Br = 80.
7. La notación de una pila electroquímica es: $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} (1\text{M}) \parallel \text{Ag}^+ (1\text{M}) \mid \text{Ag}$
- Calcule el potencial estándar de la pila.
 - Escriba y ajuste la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila.
 - Indique la polaridad de los electrodos.
- Datos: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80\text{V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2'36\text{V}$
8. Dada la siguiente reacción redox: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- Ajústela por el método del ion-electrón.
 - Calcule el volumen de NO, medido en condiciones normales, que se obtiene a partir de 7'5 g de Cu.
- Masa atómica: Cu = 63'5.

SELECTIVIDAD 2007

- 1.- Cuando el I_2 reacciona con gas hidrógeno, se transforma en yoduro de hidrógeno:
- Escriba el proceso que tiene lugar, estableciendo las correspondientes semirreacciones redox.
 - Identifique, razonando la respuesta, la especie oxidante y la especie reductora.
 - ¿Cuántos electrones se transfieren para obtener un mol de yoduro de hidrógeno según el proceso redox indicado? Razone la respuesta.
- 2.- Se dispone de una pila formada por un electrodo de cinc y otro de plata sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones, Zn^{2+} y Ag^+ . Razone la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
- La plata es el cátodo y el cinc el ánodo.
 - El potencial de la pila es 0'04 V.
 - En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.
- Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80 \text{ V}$.
- 3.- a) El proceso global de una reacción redox es:
- $$\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$
- Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción de este proceso, indicando el agente oxidante y el agente reductor.
- El potencial de reducción estándar del Mg^{2+}/Mg es - 2'34 V. Razone cuál será el electrodo que actúa como ánodo y cuál como cátodo cuando se construye una pila con el electrodo de magnesio y un electrodo normal de hidrógeno.
- 4.- 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 la electrolisis.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masas atómicas: $\text{Ag} = 108$.

5.- 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.

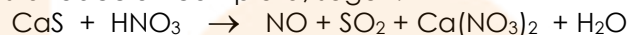
Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: $\text{Cu} = 63'5$.

6.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido: $\text{BrO}_4^- + \text{Zn} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Zn}^{2+}$

- Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón.
- Calcule la riqueza de una muestra de Zn si 1 g de la misma reacciona con 25 mL de una disolución 0'1 M de iones BrO_4^- .

Masa atómica: $\text{Zn} = 65'4$.

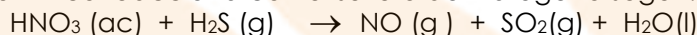
7.- Una muestra que contiene sulfuro de calcio, CaS , se trata con ácido nítrico concentrado hasta reacción completa, según:



- Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
- Sabiendo que al tratar 35 g de la muestra con exceso de ácido se obtienen 20'3 L de NO, medidos a 30 °C y 780° mm de Hg, calcule la riqueza en CaS de la muestra.

Datos: $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: $\text{Ca} = 40$; $\text{S} = 32$.

8.- El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno según:



- Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
- Calcule el volumen de sulfuro de hidrógeno, medido a 700 mm de Hg y 60°C, necesario para reaccionar con 500 mL de una disolución de ácido nítrico 0'5 M.

Dato: $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

EJERCICIOS DE SELECTIVIDAD 2008

1.- La siguiente reacción transcurre en medio ácido:



- Razone qué especie se oxida y cuál se reduce.
- Indique cuál es el oxidante y cuál el reductor, justificando la respuesta.
- Ajuste la reacción iónica.

2.- Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0'80 \text{ V} \text{ y } E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0'25 \text{ V}$$

- ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir?
- Escriba la notación de esa pila y las reacciones que tienen lugar.

3.- Dada la reacción: $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

- Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción, en su forma iónica y molecular.
- ¿Qué volumen de disolución 0'02 M de permanganato de potasio se necesita para oxidar 30 mL de disolución de sulfato de hierro (II) 0'05 M, en presencia de ácido sulfúrico?

4.- Dada la reacción:



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

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

5.- El ácido nítrico reacciona con el cobre generando nitrato de cobre (II), monóxido de nitrógeno (NO) y agua.

- Escriba la ecuación iónica del proceso.
- Asigne los números de oxidación y explique qué sustancia se oxida y cuál se reduce.
- Determine la ecuación molecular y ajústela mediante el método del ion-electrón.

6.- Dada la reacción:



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

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

Masas atómicas: Na = 23; O = 16; C = 12.

7.- 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.

8.- a) Calcule el tiempo necesario para que una corriente de 6 amperios deposite 190'50 g de cobre de una disolución de CuSO_4

b) ¿Cuántos moles de electrones intervienen?

Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: Cu = 63'5.

SELECTIVIDAD 2009

1.- Sea una pila constituida, en condiciones estándar, por un electrodo de plata sumergido en una disolución de nitrato de plata y un electrodo de cadmio sumergido en una disolución de nitrato de cadmio.

- Escriba la reacción química que se produce en esta pila.
- Escriba la notación de la pila formada.
- Calcule la fuerza electromotriz de la pila.

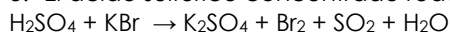
Datos: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80 \text{ V}$ y $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0'40 \text{ V}$.

2.- Para platear un objeto se ha estimado que es necesario depositar 40 g de plata.

- Si se realiza la electrolisis de una disolución acuosa de sal de plata con una corriente de 2 amperios ¿cuánto tiempo se tardará en realizar el plateado?
- ¿Cuántos moles de electrones han sido necesarios para ello?

Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: Ag = 108.

3.- El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio según la reacción:



- Ajústela por el método del ion-electrón y escriba las dos semiecuaciones redox.
- Calcule el volumen de bromo líquido (densidad 2'92 g/mL) que se obtendrá al tratar 90,1 g de bromuro de potasio con suficiente cantidad de ácido sulfúrico.

Masas atómicas: Br = 80; K = 39.

4.- El ácido nítrico concentrado reacciona con mercurio elemental en presencia de ácido clorhídrico produciendo cloruro de mercurio (II), monóxido de nitrógeno y agua.

- Ajuste la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcule el volumen de ácido nítrico 2 M que se debe emplear para oxidar completamente 3 g de mercurio elemental.
Masa atómica: Hg = 200'6.

5.- Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0'27 \text{ V}$ y $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$:

- ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir?
- Escriba las semirreacciones y la reacción global de esa pila.
- Indique cuál es el cátodo, el ánodo y sus signos.

6.- Se electroliza una disolución acuosa de ácido sulfúrico y se desprende hidrógeno y oxígeno.

- ¿Qué cantidad de carga eléctrica se ha de utilizar para obtener 1 L de oxígeno medido en condiciones normales?
 - ¿Cuántos moles de hidrógeno se obtienen en esas condiciones?
- Dato: $F = 96500 \text{ C}$.

7.- Razone si se produce alguna reacción, en condiciones estándar, al añadir:

- Cinc metálico a una disolución acuosa de iones Pb^{2+}
 - Plata metálica a una disolución acuosa de iones Pb^{2+}
- Datos: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80\text{V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'76\text{V}$; $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0'13\text{V}$.

8.- El estaño metálico es oxidado por el ácido nítrico produciendo óxido de estaño (IV), dióxido de nitrógeno y agua.

- Ajuste las ecuaciones iónica y molecular del proceso por el método del ión-electrón.
 - Calcule los gramos de estaño que reaccionan con 2 L de disolución de ácido nítrico 2 M.
- Masa atómica: Sn = 118'7.

Soluciones ejercicios propuestos:

1. **a) FALSO; b) FALSO; c) FALSO; d) VERDADERO; e) VERDADERO.**

5. **a) $4 \text{ Zn} + 10 \text{ HNO}_3 \rightarrow 4 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$; b) 24,1 g**

6. **a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{ HI} + 8 \text{ HClO}_4 \rightarrow 2 \text{ Cr}(\text{ClO}_4)_3 + 2 \text{ KClO}_4 + 3 \text{ I}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$;**

b) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 10 \text{ HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + 10 \text{ NO}_2 + 3 \text{ S} + 5 \text{ H}_2\text{O}$;

c) $2 \text{ KIO}_3 + 10 \text{ KI} + 6 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6 \text{ I}_2 + 6 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$;

d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ CrCl}_3 + 3 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ KCl} + 7 \text{ H}_2\text{O}$;

e) $3 \text{ I}_2 + 10 \text{ HNO}_3 \rightarrow 10 \text{ NO} + 6 \text{ HIO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$;

f) $\text{KMnO}_4 + 5 \text{ FeCl}_2 + 8 \text{ HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 5 \text{ FeCl}_3 + \text{KCl} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

7. **a) $3 \text{ MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6 \text{ KOH} \rightarrow 3 \text{ K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3 \text{ H}_2\text{O}$;**

b) $6 \text{ Br}_2 + 12 \text{ KOH} \rightarrow 10 \text{ KBr} + 2 \text{ KBrO}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$;

c) $8 \text{ KMnO}_4 + 3 \text{ NH}_3 \rightarrow 3 \text{ KNO}_3 + 8 \text{ MnO}_2 + 5 \text{ KOH} + 2 \text{ H}_2\text{O}$

8. $2 \text{ FeS}_2 + 15 \text{ Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 11 \text{ Na}_2\text{O}$

9. $2 \text{ KMnO}_4 + 5 \text{ SH}_2 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{ S} + 2 \text{ MnSO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

10. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 \text{ SnCl}_2 + 14 \text{ HCl} \rightarrow 3 \text{ SnCl}_4 + 2 \text{ CrCl}_3 + 7 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ KCl}$

11. $6 \text{ KI} + \text{KClO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ I}_2 + \text{KCl} + 6 \text{ KOH}$; 40,2 g

12. **a)** $3 \text{SH}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{CrCl}_3 + 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$;
b) $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$;
c) $3 \text{KAsO}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{KAsO}_3 + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{KOH}$.
13. **a)** $6 \text{FeCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14 \text{HCl} \rightarrow 6 \text{FeCl}_3 + 2 \text{CrCl}_3 + 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$; **b)** 3,15 g.
14. **a)** 0,47 V; $\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}(\text{ac})||\text{Cu}^{2+}(\text{ac})|\text{Cu(s)}$; **b)** 0,21 V; $\text{Fe(s)}|\text{Fe}^{2+}(\text{ac})||\text{Pb}^{2+}(\text{ac})|\text{Pb(s)}$.
15. **a)** Pb y Zn; **b)** Cátodo: $\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)}$; Ánodo: $\text{Zn(s)} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$.
16. **a)** Sí; **b)** Sí.
17. Al, Fe y Ni; $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$; $\text{Fe} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$; $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.
18. **a)** $8 \text{HNO}_3 + 3 \text{Cu} \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}$; **b)** 1,06 L.
19. **a)** $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{ZnCl}_2$; **b)** 37,46 % de Zn.
20. **a)** No; **b)** Sí; **c)** No; **d)** No.
21. **a)** Cl_2 ; **b)** I^- ; **c)** Sí; **d)** No.
22. **a)** Cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; Ánodo: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$; **b)** 2,02 V;
c) $\text{Al(s)}|\text{Al}^{3+}(\text{ac})||\text{Cu}^{2+}(\text{ac})|\text{Cu(s)}$; **d)** Al.
23. **a)** No; **b)** Sí.
24. **a)** $\text{KMnO}_4 + 5 \text{FeCl}_2 + 8 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 5 \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$;
 $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{SnCl}_2 + 16 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 5 \text{SnCl}_4 + 2 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$; **b)** 1,844 L.
25. 1,21 V; No; Oxidante: NO_3^- ; Reductor: Ni.
26. **a)** 2,19 V; **b)** 0,33 V.
27. **a)** 0,63 V; **b)** 1,76 V; **a)** 0,93 V.
28. **a)** Cátodo: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$; Ánodo: $4 \text{OH}^- - 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; **b)** 65,6 g/mol.
29. 20,4 g.
30. **a)** 0,73 g; **b)** 794 s.
31. 498 L.
32. 939 s.
33. **a)** 15,58 L; **b)** 65,4 g/mol.