

Índice:

Introducción	2
Concepto tradicional de oxidación-reducción.....	2
Concepto electrónico de oxidación-reducción.....	2
Número de oxidación	4
Cálculo del número de oxidación	4
Ajustes de reacciones de oxidación-reducción	5
Ajuste de una ecuación de oxidación-reducción por el método del ion-electrón	5
Ejemplo de ajuste en medio básico.....	7
Estequiometría de las reacciones redox.....	9
Electroquímica.....	10
Células galvánicas o pilas galvánicas	10
Pila Daniell (1836).....	11
Descripción	11
Funcionamiento.....	11
Fuerza electromotriz de la pila Daniell	12
Representación de una pila	12
Electrodos de gases	13
Espontaneidad de la reacciones redox.....	14
Potencial de electrodo.....	15
Interpretación y uso de las tablas de potenciales estándar de reducción.....	16
A. Significado de los valores positivos y negativos de los potenciales de electrodos	16
B. Carácter oxidante o reductor de un electrodo.....	17
C. Determinación del cátodo y el ánodo de una pila.....	17
Electrolisis.....	19
Electrolisis del cloruro de sodio fundido. Producción de sodio y cloro.....	19
Electrolisis del agua	20
Leyes de Faraday para la electrolisis	20
NO PAU- Ecuación de Nernst.....	22
NO PAU-Un dispositivo de actualidad: Pila de combustible	¡Error! Marcador no definido.
EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-14	23

Introducción

Las reacciones de oxidación-reducción se producen en multitud de procesos, algunos tan habituales como:

- La combustión del papel, la madera y los combustibles fósiles.
- La respiración celular (combustión interna controlada).
- Los procesos de oxidación de los radicales libres sobre las sustancias celulares.
- La obtención industrial de elementos químicos a partir de sus minerales, generalmente óxidos (reducción, eliminación del oxígeno).
- La acción de muchos conservantes de la industria alimentaria (antioxidantes).
- El funcionamiento de las baterías de coches, móviles, etc y las pilas. Este campo cada vez es más importante ante la llegada del coche eléctrico.
- La corrosión de los metales y las medidas para evitarla.

A diferencia de las reacciones ácido-base -que son muy fáciles de reconocer, ya que siempre interviene un ácido y una base-, las reacciones de oxidación-reducción a veces resultan difíciles de identificar pues en ellas puede intervenir cualquier sustancia: elemento, óxido, ácido, base, sal, agua, e incluso la mayoría de los compuestos orgánicos como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, etc.

Veremos a lo largo del tema como ha ido cambiando el concepto de oxidación y reducción, desde el de combinación con el oxígeno (oxidación) o eliminación del oxígeno (reducción) hasta el concepto moderno, que habla de transferencia de electrones.

Concepto tradicional de oxidación-reducción

Los términos oxidación y reducción fueron utilizados originalmente en Química para referirse a la combinación de las especies químicas con oxígeno. Según esta primera acepción, **oxidación es la combinación de una sustancia con oxígeno, y reducción el proceso inverso, es decir, la pérdida de oxígeno de una sustancia** (al perderse oxígeno se *reduce* la masa de la sustancia, de ahí el nombre). Por ejemplo:

- Oxidación del hierro: $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$. En este caso, el hierro se ha combinado con oxígeno; por eso se dice que se ha oxidado.
- Reducción del óxido de cobre (II): $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. En este segundo caso, el óxido de cobre (II) u óxido cúprico ha perdido oxígeno; por eso se dice que el cobre se ha reducido.

A medida que se fue avanzando en el conocimiento de la estructura atómica los químicos se dieron cuenta de que el papel del oxígeno en la primera de las reacciones anteriores era el de ionizar al átomo de hierro, arrebatándole 2 electrones y transformándolo en Fe^{2+} . Ese papel lo podían hacer otros átomos o grupos de átomos. Por ejemplo, en la reacción: $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$, el azufre, S, hace el mismo papel que el O antes, llevarse los electrones del Fe, dejando a éste como Fe^{2+} y transformándose él en S^{2-} . Los átomos de hierro experimentaban el mismo cambio que en el ejemplo primero; por tanto, el hierro se habría oxidado, aunque no hubiese intervenido el oxígeno. En la reducción anterior, vemos que el cobre pasa de ser un ión Cu^2 a ser Cu atómico. Lo mismo le pasa al cobre en esta reacción: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$. El cobre se reduce.

Para que estos procesos pudieran considerarse procesos de oxidación-reducción (generalmente se les llama procesos redox) se desarrolló el **concepto electrónico** de oxidación-reducción, que será el que usaremos de ahora en adelante.

Concepto electrónico de oxidación-reducción

Se considera que un proceso es de **oxidación-reducción** cuando en él se producen transferencias o intercambios de electrones de unas sustancias a otras; una sustancia cede electrones y otra los capta.

Todas las sustancias que hagan el mismo papel que el oxígeno en el hierro, es decir, roben electrones, se dicen **oxidantes**, como el oxígeno. Un **oxidante oxida a otra sustancia, le roba electrones**.

- $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$. El Azufre es un oxidante que oxida, roba electrones, al Fe, transformándolo en Fe^{2+} , mientras que él se transforma en S^{2-} con los electrones capturados.

Las sustancias que hagan el mismo papel que el hidrógeno en la segunda de las reacciones, dándole electrones a un ion para convertirlo en un átomo neutro, se denominan **reductoras**, como el Hidrógeno. Un **reductor reduce a otra sustancia, le da electrones**.

- $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$. El Zn ha dado electrones al Cu^{2+} , transformándolo en Cu, reduciéndolo (ya no se combina con el oxígeno ni con el SO_4^{2-}). Queda libre, reducido. El Zn, al perder los electrones, se transforma en Zn^{2+} .

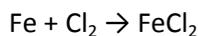
Cuando una sustancia o elemento químico gana electrones se dice que se reduce; el proceso que tiene lugar se denomina reducción. Cuando una sustancia o elemento químico pierde electrones se dice que se oxida; el proceso que tiene lugar se denomina oxidación.

Si comparamos las dos definiciones anteriores, vemos que en la primera reacción el S gana los 2 electrones del Fe, lo oxida, es un oxidante, y en la segunda definición decíamos que un reductor es una sustancia que da electrones a otro. El Fe ha actuado como reductor del S, ya que le ha dado electrones. El Fe se ha oxidado y ha reducido al S. El S ha oxidado al Fe y él se ha reducido.

Como vemos los 2 procesos van siempre unidos. En todo proceso redox hay un átomo o grupo que pasa electrones a otro. El primero se ha oxidado, ha sido oxidado por el segundo. El segundo ha actuado como oxidante del 1º y el, al oxidar al 1º, al robarle electrones, se ha reducido. El 1º actúa como reductor, por tanto.

Ambos procesos se dan siempre de forma simultánea; por eso se habla de reacciones de oxidación-reducción o, abreviadamente, reacciones redox. Para facilitar el estudio de las reacciones de oxidación-reducción y conseguir una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en ellas, la ecuación química que representa el proceso global se puede descomponer en dos **semirreacciones**: una para representar la oxidación y otra para representar la reducción, en las que además de las especies químicas que intervienen se incluye la cesión y la captura de electrones que tiene lugar en cada proceso por separado.

Proceso global:



- Semirreacción de oxidación: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Semirreacción de reducción : $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

En la primera semirreacción el Fe se oxida a Fe^{2+} y cede dos electrones.

En la segunda semirreacción, el Cl_2 captura dos electrones y se reduce a Cl^- .

Sustancias oxidantes y reductoras

Asociados a los conceptos de **procesos de oxidación y reducción**, se encuentran los de **sustancias oxidantes y reductoras**. Para que una sustancia se reduzca (experimente una reducción) debe haber otra que se oxide (experimente una oxidación). Por eso, la sustancia que se reduce se dice que es un oxidante (oxida a otra, le roba electrones. Ella se reduce, los gana), y la sustancia que se oxida se dice que es un reductor (reduce a otra, le da sus electrones, y ella se oxida, los pierde).

Número de oxidación

EL número de oxidación es un concepto que se desarrolló para establecer con claridad las sustancias que captan o ceden electrones y así poder identificar cuáles se reducen y cuáles se oxidan, y consecuentemente cuándo un proceso es de oxidación-reducción.

El **número de oxidación** se define como la carga eléctrica que tendría un átomo en un compuesto si todos los enlaces del mismo fuesen iónicos. En los compuestos iónicos, formados por iones, el nº de oxidación de un átomo es la carga del ion, mientras que en los covalentes en una carga formal y se asigna según las electronegatividades de los átomos presentes en el mismo.

Así, en el NaCl, el nº de oxidación del Na es +1 y el del Cl -1. En el SO₂ (O=S=O) por ejemplo, el compuesto es covalente y si los enlaces S=O fuesen iónicos, el O se llevaría los 2 electrones del enlace, el suyo y el S, por lo que asignaremos -2 a cada O (por los 2 electrones robados al S, al ser doble en enlace) y +4 al S (ha dado 2 electrones a cada O). Comprobamos que el producto de las cargas formales, los nº de oxidación, por el nº de átomos de cada especie, sumados todos, dan 0, la carga real del compuesto. Para realizar este proceso en cualquier compuesto usaremos unas reglas sencillas que vemos ahora.

Cálculo del número de oxidación

Para calcular el número de oxidación de un átomo, bien aislado o en un compuesto, se recurre a las siguientes reglas:

1. El número de oxidación de los elementos en su estado natural es siempre 0, independientemente de que se trate de átomos aislados (Fe, Na), moléculas diatómicas (Cl₂, Br₂) o poliatómicas (P₄, S₈).
2. El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es - 2, excepto en los peróxidos que es - 1 y + 2 en su combinación con el flúor (el OF₂).
3. El número de oxidación del hidrógeno en sus compuestos vale + 1, excepto en los hidruros metálicos que es - 1.
4. En los halogenuros el número de oxidación de los halógenos es - 1.
5. El número de oxidación de los metales alcalinos es siempre + 1 y el de los alcalinotérreos, + 2.
6. *La asignación de los números de oxidación al resto de los átomos presentes en un compuesto se hace de forma que la suma algebraica de los números de oxidación de todos los elementos presentes en una molécula neutra sea 0 y en un ion sea igual a su carga eléctrica.*

Aunque el número de oxidación tiene un carácter un tanto artificial (no tiene un significado físico muy preciso), resulta extremadamente útil para establecer los electrones que se transfieren de unos átomos a otros en un proceso redox. Incluso permite una nueva definición de oxidación y reducción mucho más operativa que las dadas hasta ahora.

Se dice que un elemento se oxida si aumenta su número de oxidación (al perder electrones, aumentará su carga positiva o se hará menos negativo). Se dice que un elemento se reduce si disminuye su número de oxidación (por lo contrario).

En el cuadro siguiente se presenta un resumen de toda la nomenclatura introducida hasta el momento.

Procesos:

- Oxidación: Cesión de electrones->Aumento del nº de oxidación
- Reducción: ganancia de electrones->Disminución del nº de oxidación

Sustancias:

- Oxidante: Sustancia que oxida a otra (le roba electrones). Ella se reduce.
- Reductora: Sustancia que reduce a otra (le da electrones). Ella se oxida.



- 1.- (MGE1) Calcula el número de oxidación de cada átomo en los compuestos e iones siguientes:
a) NH_4^+ ; b) H_2O_2 ; c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; d) BF_3
S: a) N=-3; H=+1; b) H=+1; O=-1; c) K=+1; Cr=+6; O=-2; d) B=+3; F=-1
- 2.- (MGE2) Calcula el número de oxidación del carbono en los siguientes compuestos:
a) CH_4 ; b) CH_3OH ; c) CH_2O ; d) HCOOH ; e) CCl_4
S: a) -4, b) -2; c) 0; d) +2; e) +4
- 3.- (MGE3) Dada La siguiente ecuación química: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, escribe Los números de oxidación encima de cada uno de Los átomos que intervienen en la siguiente reacción redox, indicando cuál se oxida y cuál se reduce.
S: S: pasa de +6 a +4, se reduce; Cu: pasa de 0 a +2, se oxida.
- 4.- (MGA1) Indica cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes corresponden a una oxidación y cuál o cuáles a una reducción. Indica La variación del número de oxidación del cloro, el hierro y el azufre:
a) $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^-$; b) $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; c) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
S: a) reducción: Cl pasa de +3 a -1; b) Oxidación: S pasa de 0 a +6; c) Oxidación: Fe pasa de +2 a +3
- 5.- (MGA2) Escribe el número de oxidación del cromo y del manganeso en los siguientes compuestos:
a) Cr_2O_3 ; b) Na_2CrO_4 ; c) CaCr_2O_7 ; d) KMnO_4 ; e) MnO_2
S: a) +3; b) +6, c) +6; d) +7, e) +4
- 6.- (MGA3) Dadas las siguientes reacciones sin ajustar, indica cuáles son de oxidación-reducción, especificando qué especies se oxidan y qué especies se reducen:
a) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
b) $\text{HNO}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
c) $\text{Cl}_2 + \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{CaSO}_4$
S: a) no redox; b) N: +5 → +4 y Ag: 0 → +1; c) Cl: 0 → -1 y S: +4 → +6

Ajustes de reacciones de oxidación-reducción

Ajustar una reacción, sea de oxidación-reducción o de cualquier otro tipo, consiste en poner coeficientes en cada una de las sustancias que aparecen en la ecuación química para conseguir que tanto el número de átomos de cada una de las especies atómicas como las cargas eléctricas que aparezcan en los dos miembros de la ecuación química sean iguales. Se trata de la aplicación prácticas de 2 principios de conservación, el de la masa y el de la carga.

En los casos que se han tratado hasta aquí (equilibrios químicos, reacciones ácido-base, reacciones de precipitación) los coeficientes eran números sencillos que se deducían de forma intuitiva con solo ver la ecuación.

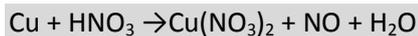
Por desgracia, en las reacciones de oxidación-reducción no suele suceder lo mismo, y en la mayoría de las ocasiones va a resultar difícil ajustarla por tanteo de forma sencilla. Por eso se han desarrollado métodos sistemáticos que permiten realizar el ajuste siguiendo una serie de reglas.

Se han desarrollado 2 métodos básicos, el denominado método de los números de oxidación, un poco artificioso y con poco contenido químico, **y el método del ion-electrón**, más riguroso y con gran fundamento químico, que será el que estudiemos ahora.

Ajuste de una ecuación de oxidación-reducción por el método del ion-electrón

Básicamente se trata de descomponer la reacción redox en dos semirreacciones iónicas, una de oxidación y otra de reducción, que se ajustan por separado. A continuación vamos a ver paso a paso cómo se puede conseguir esto en un ejemplo: el ácido nítrico reacciona con el cobre para dar nitrato cúprico, monóxido de nitrógeno y agua.

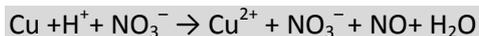
Para ajustar esta reacción se procede como sigue:

1. Se escribe La ecuación química que representa el proceso sin ajustar

En muchas ocasiones este paso no es necesario, pues es el propio enunciado del problema.

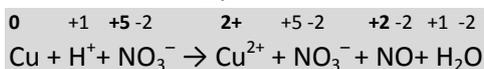
2. Se escribe La misma ecuación sin ajustar en su forma iónica

- Las especies iónicas (ácidos, bases y sales) se descomponen en sus iones *sin que sea necesario poner coeficientes*, ya que los estamos ajustando.
- Las especies moleculares (elementos, óxidos, hidrocarburos, agua, etc.) no se modifican:

**3. Se identifican Los átomos que se oxidan y se reducen**

Para ello, se determinan los números de oxidación de todos los átomos que intervienen en la reacción, y se localizan los átomos que experimentan variación en su número de oxidación.

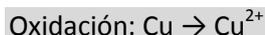
El cobre se oxida, pasa de 0 a +2



El Nitrógeno se reduce, pasa de +5 a +2

4. Semirreacciones iónicas

Se escriben por separado Las semirreacciones iónicas de oxidación y reducción sin ajustar:



Las especies que se oxidan y se reducen se escriben tal y como se hayan expresado en la ecuación iónica (átomos sueltos, iones, especies moleculares).

5. Ajuste de Las semirreacciones de oxidación y reducción por separado

Se ajusta cada una de las semirreacciones en átomos y cargas. Se trata del proceso más delicado. En primer lugar, **se ajustan los átomos que se oxidan o se reducen**, después se ajustan, por este orden, **los oxígenos, hidrógenos y cargas eléctricas**, según los siguientes procedimientos:

a.1) Ajuste de los oxígenos e hidrógenos en medio ácido. Si la reacción transcurre en medio ácido, en el miembro de la semirreacción con **menos átomos de oxígeno** se añade una **molécula de agua** por cada átomo de oxígeno que falte. Los átomos de hidrógeno introducidos con el agua en un miembro de la semirreacción se ajustan con **protones** (H^+) en el miembro contrario.

a.2) Ajuste de los oxígenos e hidrógenos en medio básico. Si La reacción transcurre en medio básico (*ausencia de ácidos* y presencia de hidróxidos, amoníaco u otras bases), en el miembro de la semirreacción con exceso de oxígeno se pone una molécula de agua por cada átomo de oxígeno en exceso. EL excedente de O y H introducido en ese miembro se compensa con iones OH^- en el miembro contrario.

b. Ajuste de las cargas. Cuando La semirreacción está ajustada en átomos, se iguala la carga eléctrica entre Los dos miembros añadiendo los electrones necesarios en el miembro de la semirreacción con exceso de carga positiva.

El resultado en el caso concreto que estamos estudiando sería:



6. Equilibrado del número de electrones entre las dos semirreacciones

Se iguala el número de electrones que aparecen en Las dos semirreacciones de oxidación y reducción. Para ello se busca el mínimo común múltiplo, multiplicando cada una de ellas por un coeficiente hasta conseguir que:

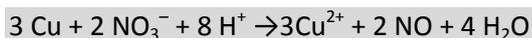
Número de electrones captados = Número de electrones cedidos

En nuestro caso:



7. Ecuación iónica ajustada

Para obtener la ecuación iónica ajustada, una vez ajustadas las dos semirreacciones en átomos y cargas, e igualado el número de electrones, se suman ambas. Se eliminan los electrones que aparezcan en los dos miembros. También se eliminan Las moléculas de agua y los iones H y OH⁻ cuando aparezcan en ambos miembros.

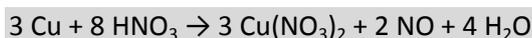


se han eliminado los 6 e⁻ que aparecían en los dos miembros.

8. Ecuación molecular

Se reemplazan las especies iónicas de la ecuación anterior por las especies moleculares que intervienen en el proceso, y se mantienen los coeficientes calculados en los pasos anteriores.

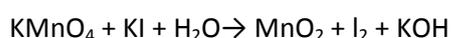
En algunas ocasiones es preciso ajustar por tanteo alguna especie que aparece en la reacción global pero que no interviene directamente en el intercambio electrónico que tiene lugar en el proceso redox.



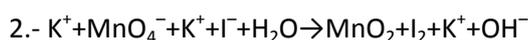
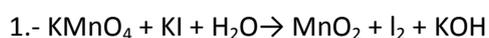
Teníamos 8 H⁺ en el primer miembro, que en la reacción molecular ajustada deben aparecer como HNO₃; como solo había 2 nitratos para neutralizarlos a la forma de HNO₃, introducimos otros 6 NO₃ en el primer miembro, que son los mismos iones que es preciso añadir en el segundo miembro para poder escribir las tres moléculas de nitrato cúprico.

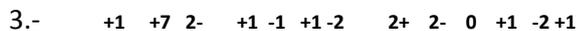
Ejemplo de ajuste en medio básico

Ajusta La siguiente reacción redox que transcurre en medio básico:



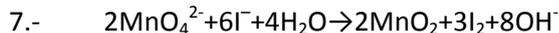
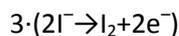
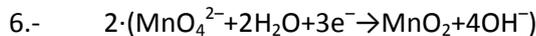
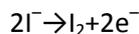
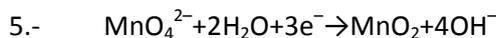
Nota: el medio básico lo produce el hidróxido potásico (KOH) que se forma en el segundo miembro.





Observamos que el Mn pasa de +7 a +2 → Se reduce

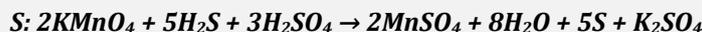
Observamos que el I pasa de -1 a 0 → Se oxida



7.- (7-J07) El permanganato de potasio, en medio ácido, es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno a azufre pasando el permanganato a ión manganeso (II).

a) Ajuste la reacción iónica por el método del ión-electrón indicando la especie que se oxida y la que se reduce. (1,5 puntos)

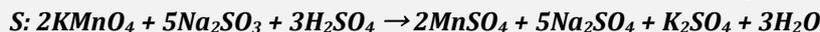
b) Suponiendo que el ácido empleado es el ácido sulfúrico, complete la reacción que tiene lugar. (0,5 puntos)



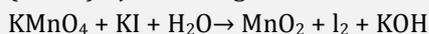
8.- (32-S08) El sulfito sódico, Na_2SO_3 , reacciona con el permanganato potásico, $KMnO_4$, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos $MnSO_4$ y Na_2SO_4 .

a) Escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción. (0,8 puntos)

b) Ajuste, por el método del ión-electrón, las reacciones iónica y molecular. (1,2 puntos)



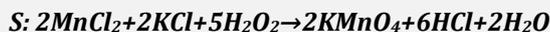
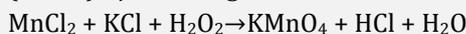
9.- (MGE5) Ajusta La siguiente reacción redox que transcurre en medio básico:



Nota: el medio básico lo produce el hidróxido potásico (KOH) que se forma en el segundo miembro.



10.- (MGE6) Ajusta la siguiente reacción de oxidación-reducción en la que interviene el agua oxigenada:



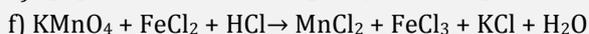
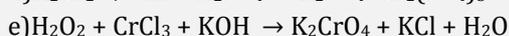
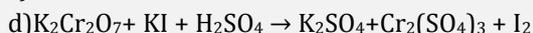
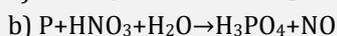
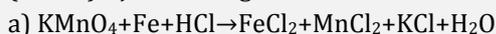
11.- (MGA4) Escribe la semirreacción de reducción ajustada del ión permanganato.

a) Cuando se reduce a MnO_2 en medio básico.

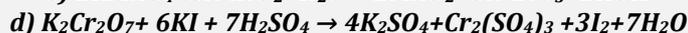
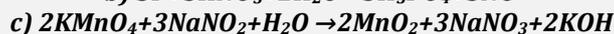
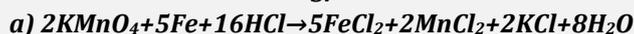
b) Cuando se reduce a Mn^{2+} en medio ácido.



12.- (MGA5) Ajusta las siguientes reacciones de oxidación-reducción por el método del ion-electrón:

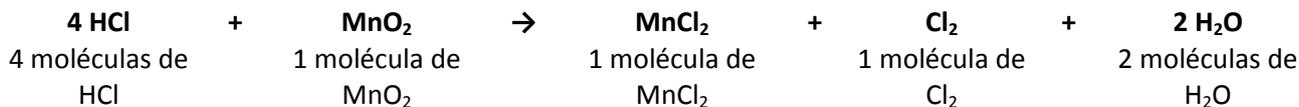


S:

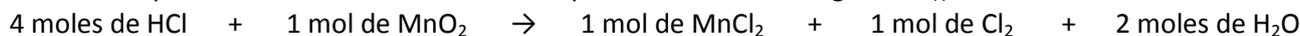


Estequiometría de las reacciones redox

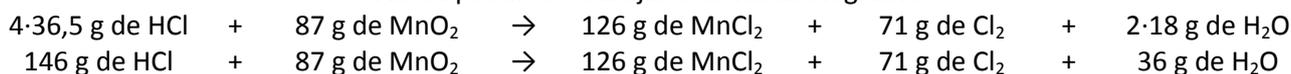
La estequiometría de los procesos redox puede estudiarse a partir de las ecuaciones químicas ajustadas, lo que permite establecer relaciones entre los moles de reactivos y productos que intervienen en cada reacción. Por ejemplo, la siguiente reacción redox ajustada, nos informa de que:



Si multiplicamos las cantidades anteriores por el número de Avogadro, N_A, se convertirán en moles



Ahora podemos trabajar con masas en gramos



233 g de reactivos

→

233 g de productos



- 13.- (27-J08) El dicromato de potasio oxida al yoduro de potasio en medio ácido sulfúrico produciéndose sulfato de potasio, yodo y sulfato de cromo(III).
 a) Ajuste la reacción por el método del ión-electrón, indicando el oxidante y el reductor. (1,0 puntos)
 b) ¿Cuántos gramos de sulfato de cromo(III) podrán obtenerse a partir de 5 g de dicromato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 60 %? (1,0 puntos)
S: $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 3I_2 + 7H_2O$; b) 4 g sulfato de cromo(III)
- 14.- (43-J09) El permanganato potásico reacciona con el sulfuro de hidrógeno, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos, azufre elemental y sulfato de manganeso(II).
 a. Escriba y ajuste la reacción por el método del ión-electrón. (1,0 punto)
 b. Indique las especies que se oxidan o se reducen, indicando cual es la especie oxidante y cual es la especie reductora. (0,5 puntos)
 c. Suponiendo que la reacción es total, calcule los gramos de KMnO₄ que habrá que utilizar para obtener 4 g de azufre elemental. (0,5 puntos)
S: $2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 8H_2O + 5S + K_2SO_4$; c) 7,9 g permanganato
- 15.- (69-J10) El permanganato potásico (KMnO₄) reacciona con el yoduro potásico (KI), en disolución básica, obteniéndose como productos; yodo (I₂) y óxido de manganeso (IV) (MnO₂).
 a) Ajuste la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón. (1,5 puntos).
 b) Calcule la cantidad de óxido de manganeso(IV) que se obtendría al reaccionar completamente 150 mL de una disolución de permanganato de potasio al 5 % en masa con densidad 1,10 g·mL⁻¹. (0,5 puntos).
S: a) $2KMnO_4 + 4H_2O + 6KI \rightarrow 2MnO_2 + 3I_2 + 8KOH$; b) 4,54 g de MnO₂.
- 16.- (75-JE10) La reacción del dióxido de manganeso (MnO₂) con bromato sódico (NaBrO₃) en presencia de hidróxido potásico, da como productos manganato potásico (K₂MnO₄), bromuro sódico y agua.
 a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y determine la ecuación molecular. (1,2 puntos).
 b) Si el rendimiento de la reacción es del 75 %, calcule los gramos de dióxido de manganeso necesarios para obtener 500 mL de una disolución 0,1 M de manganato potásico. (0,8 puntos).
S: a) $3MnO_2 + NaBrO_3 + 6KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + NaBr + 3H_2O$; b) 5,8 g MnO₂.
17. (93-SE10) Una disolución de cloruro de hierro(II), FeCl₂, reacciona con 50 mL de una disolución de dicromato potásico, K₂Cr₂O₇, de concentración 0,1 M. El catión hierro(II) se oxida a hierro (III) mientras que el anión dicromato, en medio ácido clorhídrico, se reduce a cromo(III).
 a. Escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular. (1,5 puntos).
 b. Calcule la masa de FeCl₂ que ha reaccionado. (0,5 puntos).
S: a) $K_2Cr_2O_7 + 6 FeCl_2 + 14 HCl \rightarrow 2 CrCl_3 + 6 FeCl_3 + 2 KCl + 7 H_2O$; b) 3,8 g de FeCl₃.
18. (105-J11) El sulfuro de cobre (II) sólido (CuS) reacciona con ácido nítrico diluido (HNO₃) produciendo, entre otros compuestos, azufre sólido (S) y monóxido de nitrógeno gas (NO).
 a) Ajuste la reacción iónica y molecular por el método del ión-electrón. (1,5 puntos)
 b) Calcule el número de moles de NO que se producen cuando reaccionan de forma completa 430,29 g de CuS. (0,5 puntos)
S: a) $3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O + 3Cu(NO_3)_2$ b) 3 moles de NO.

Electroquímica

Hasta ahora hemos estudiado los conceptos de oxidación y reducción y el principal método de ajuste de reacciones redox. A continuación se estudian dos aplicaciones tecnológicas concretas de dichos procesos: las **células galvánicas** o **pilas** y las **cubas electrolíticas**.

- **Las pilas** son dispositivos que permiten obtener una **corriente eléctrica** a partir de un proceso redox que se da de forma **espontánea**.
- **Las cubas electrolíticas** son dispositivos en los que la **corriente eléctrica** es capaz de **producir** una reacción redox que, en ausencia de dicha corriente, no tiene lugar.

Desde un punto de vista energético, las pilas transforman energía química en energía eléctrica, mientras que las cubas electrolíticas transforman energía eléctrica en energía química.

Debido a la relación existente entre las reacciones químicas de oxidación-reducción y la electricidad, esta parte se denomina electroquímica.

Células galvánicas o pilas galvánicas

Son dispositivos tecnológicos capaces de generar una corriente eléctrica a partir de una reacción de oxidación-reducción. En el lenguaje coloquial las células galvánicas se denominan pilas o baterías.

En las reacciones de oxidación-reducción se produce siempre una transferencia de electrones del agente reductor (que cede electrones) al agente oxidante (que los capta); esta transferencia tiene lugar directamente entre los reactivos en contacto. Las pilas galvánicas consiguen que la transferencia de electrones entre el reductor y el oxidante no se produzca de forma directa entre ellos, sino que tenga lugar a través de un hilo conductor externo en el cual –al progresar la reacción– se produce un flujo constante de electrones, esto es, una corriente eléctrica. Para ello se separan físicamente de las semirreacciones de oxidación-reducción, haciendo que transcurran en recipientes diferentes. El diseño de célula galvánica usado en el laboratorio está formado por dos recipientes separados. Cada recipiente contiene una disolución acuosa de un electrolito (ácido, sal o base) y sumergida en ella una tira de metal que se denomina **electrodo**. Los dos electrodos están interconectados mediante un hilo conductor, y las disoluciones de los dos recipientes están intercomunicadas por un tubo (puente salino). A veces este puente salino se sustituye por un tabique poroso.

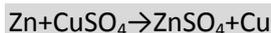
Sobre las superficies de los electrodos se producen semirreacciones de oxidación y de reducción. El electrodo donde se produce la oxidación se llama **ánodo**, y en el que tiene lugar la reducción se denomina **cátodo**¹. El puente salino suele ser un tubo en forma de U relleno con un electrolito inerte, por ejemplo KCl, con dos tapones de lana de vidrio en sus extremos. La sustancia que contiene el puente salino no interviene en los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar; su única misión es completar el circuito eléctrico y mantener la electroneutralidad de las disoluciones de los electrodos, como veremos más adelante cuando estudiemos la pila Daniell. Si la pila está bien diseñada, se produce una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (indicada en el voltímetro) que da lugar a una corriente eléctrica.

Sobre la base del esquema de las pilas mostrado en la figura y eligiendo diferentes metales para los electrodos y diferentes disoluciones de electrolitos para los recipientes, se pueden construir diversas pilas que producirán distintas diferencias de potencial entre sus electrodos. La diferencia de potencial o voltaje entre los electrodos es el parámetro más importante de una pila galvánica.

¹ Existe una regla nemotécnica sencilla para recordar este hecho, que por otra parte valdrá también para las cubas electrolíticas. La **O**xidación, que empieza por vocal, siempre se realiza en el **Á**nodo, también con vocal, y la **R**edución en el **C**átodo, ambas comenzando por consonante

Pila Daniell (1836)

Esta célula, del tipo indicado en el apartado anterior, aprovecha la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar cuando se sumerge una lámina de cinc, Zn, en una disolución de CuSO_4 . La reacción es la siguiente:

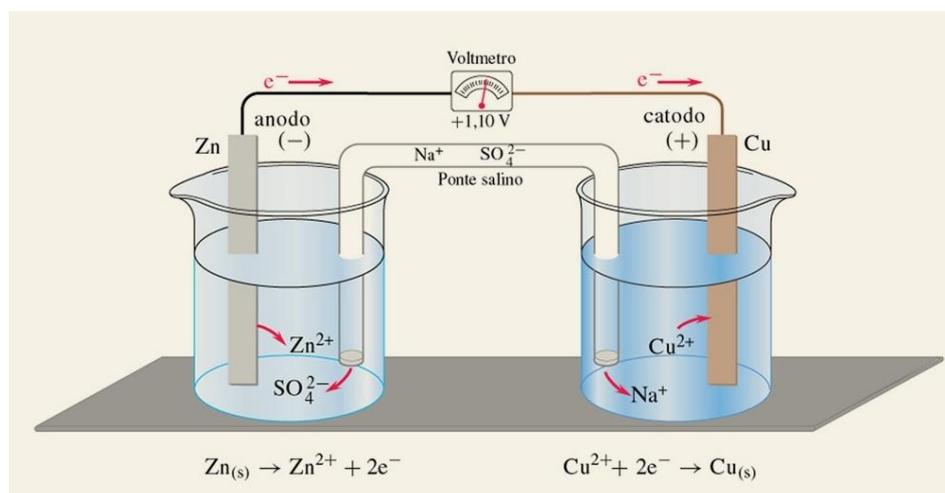


Puede descomponerse en dos semirreacciones:

- Oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Cuando se sumerge un trozo de Zn en una disolución de sulfato de cobre (II), se disuelve el Zn y se deposita el Cu.

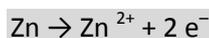
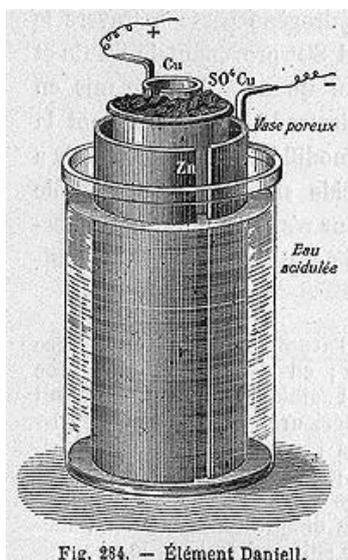
DESCRIPCIÓN



En la pila Daniell se consigue que las dos semirreacciones indicadas más arriba ocurran en recipientes distintos. El esquema de la celda se muestra en la figura anterior. En el recipiente de la izquierda se sumerge una lámina de Zn en una disolución de sulfato de zinc, ZnSO_4 , y en el de la derecha se sumerge una lámina de cobre en una disolución de sulfato de cobre (II), CuSO_4 . Las dos disoluciones se intercomunican con un puente salino relleno con una disolución de cloruro potásico, KCl.

FUNCIONAMIENTO

Cuando se conectan los dos electrodos de Zn y Cu con un hilo conductor comienza a funcionar la pila (el voltímetro marca una diferencia de potencial). En el recipiente de la izquierda (ánodo) se produce la oxidación del Zn:

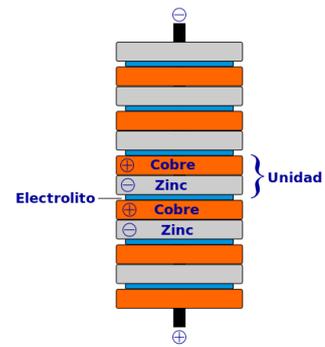


Los electrones cedidos por el Zn circulan por el hilo conductor hasta el cátodo de cobre, donde el ion Cu^{2+} que está en contacto con él los capta y se reduce:



Para que la disolución sea eléctricamente neutra, según desaparecen los iones Cu^{2+} en el cátodo, los aniones sulfato (SO_4^{2-}) deben emigrar por el puente salino hacia el ánodo. De hecho, todos los iones negativos presentes (el SO_4^{2-} y el Cl^- del puente salino) emigran hacia el recipiente anódico y los iones positivos presentes (el Zn^{2+} y K^+ del puente salino) emigran hacia el recipiente catódico.

A medida que transcurre la reacción se va disolviendo el electrodo de cinc en el ánodo y, simultáneamente, desaparece el sulfato de cobre (II) al depositarse el cobre en el cátodo. En principio, la pila seguirá funcionando hasta que se disuelva todo el electrodo de cinc o se consuma todo el ion Cu^{2+} del sulfato de cobre (II) de la disolución catódica.



Existen soluciones técnicas distintas a la propuesta en la Figura para conseguir que las semirreacciones ocurran en recipientes separados; por ejemplo, sustituyendo el puente salino por un tabique poroso. De hecho, el nombre de "pila" procede de la primera construcción realizada por Volta en torno al año 1800, en la que "apilaba" discos de cobre o plata y zinc y entre cada pareja un trozo de paño impregnado de una disolución de sal. Cuantos más discos apilaba mayor era la fem de la pila, como veremos a continuación.

FUERZA ELECTROMOTRIZ DE LA PILA DANIELL

La diferencia de potencial que se establece entre los electrodos de una pila galvánica –que puede medirse con un voltímetro– se llama fuerza electromotriz (fem) de la pila y se representa por ϵ^2 . Como veremos más adelante, la fuerza electromotriz de una pila depende:

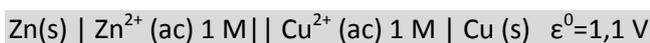
- de los electrodos que la forman
- para unos electrodos determinados varía con las condiciones de presión y temperatura y las concentraciones de los electrolitos.

En la pila Daniell, cuando $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$ y las concentraciones de las disoluciones son 1 M , la fem vale $1,1 \text{ V}$. Este valor se denomina **fem estándar de la pila** o **fem estándar de la celda** y se representa por ϵ^0 ; es decir $\epsilon^0 = 1,1 \text{ V}$.

Representación de una pila

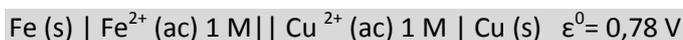
Las celdas galvánicas se pueden representar simbólicamente con una notación conocida como **diagrama de pila**, en la que una barra vertical | indica un cambio de fase y una doble barra vertical || indica un puente salino. A la **izquierda** del puente salino se sitúa siempre el **ánodo** de la celda y a la derecha el **cátodo**.³

La pila Daniell sería:



Otras pilas son:

- Sulfato de hierro + sulfato de cobre

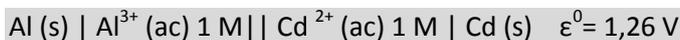


- cloruro de aluminio + cloruro de cadmio

² La definición física de qué es la fem (ϵ) es la siguiente: Es la relación que existe entre la energía eléctrica que la pila proporciona al circuito y la carga que circula por él. Sería la energía entregada por la pila por unidad de carga, Julio/Culombio, J/C o simplemente Voltio (V). Esa unidad de carga positiva que llega al polo negativo, al de menor potencial, después de recorrer el circuito eléctrico, debe volver a adquirir energía, que le comunicará la pila. Ese es el papel de la pila, aportar energía a la carga eléctrica que alimenta el circuito.

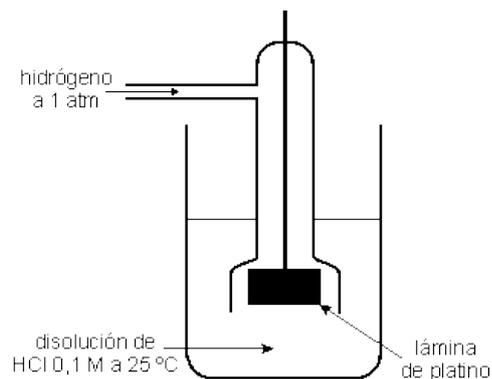
Viene a coincidir, a efectos prácticos, con el denominado voltaje de la pila (el 1,5 V de las pequeñas o los 4,5V de las de petaca), aunque en realidad parte de esa energía se gasta en la resistencia interna de la pila. La potencia suministrada por una pila a un circuito es $(P = \frac{E}{t} = \frac{q}{t}) = \epsilon \cdot I$, que se invierte en el efecto Joule de la resistencia interna, $P = I \cdot \Delta V = I^2 r_{\text{interna}}$ ($\Delta V = IR$, ley de Ohm) y el resto pasa al circuito como potencia efectiva, $\Delta V \cdot I$. Resumiendo: $\epsilon I = I^2 r_{\text{interna}} + I \Delta V$. $\Delta V = \epsilon - I r_{\text{interna}}$. Si $I = 0$ (circuito abierto) $\Delta V = \epsilon$, **la fem coincide con el voltaje de la pila cuando no pasa corriente por ella.**

³ Es decir, se va en orden alfabético, primero la oxidación (ánodo) y luego la reducción (cátodo)



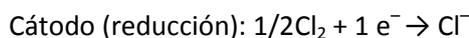
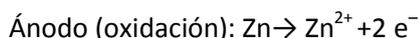
Electrodos de gases

Aunque hemos visto cómo se pueden construir muchas celdas galvánicas diferentes combinando distintos electrodos, hasta ahora en todas ellas los electrodos eran elementos metálicos que se oxidaban (ánodo) o se reducían (cátodo). También se pueden construir celdas galvánicas con elementos gaseosos como el cloro, el flúor, el hidrógeno, etc. Para ello se utiliza un dispositivo que se llama **electrodo de gases**. Este tipo de electrodo está constituido por un tubo de vidrio atravesado por un hilo de platino terminado en una placa de este mismo metal. El tubo se sumerge parcialmente en una disolución, y por la parte superior se inyecta el elemento gaseoso de que se trate, que burbujea a través de la disolución

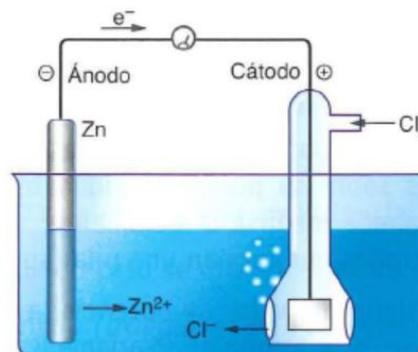
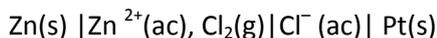


Sobre la placa de platino tiene lugar la semirreacción de oxidación o reducción en la que interviene el gas inyectado. El platino no interviene en la reacción; únicamente transporta los electrones, por eso se dice que es un **electrodo inerte**.

En la figura siguiente se muestra una pila construida con un ánodo de Zn sumergido en una disolución de cloruro de zinc y un electrodo de cloro que actúa como cátodo. En este caso no se precisa puente salino⁴. Las semirreacciones que tienen lugar son:



Que en la notación simbólica sería:



Al no existir puente salino, se ha eliminado la doble barra y se han separado los dos procesos, anódico y catódico, con una coma. En el cátodo, además de la reducción del cloro se ha incluido el Pt pues, aunque no interviene directamente en la semirreacción, esta transcurre en su superficie, y se ha separado con una raya vertical por ser una fase diferente. La fem estándar de esta pila es 2,12 V.



19.- (MGA7) Supón una celda electroquímica que funciona en el sentido espontáneo de la reacción de la celda (celda voltaica). Explica razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo.
- Los electrones atraviesan el puente salino.
- La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.

S: a) y b) F; c) V

20.- (MGA8) Indica las semirreacciones que se darían en el cátodo y en el ánodo y representa de forma simbólica las pilas que se podrían obtener con las siguientes reacciones redox que transcurren en disolución acuosa:

- $\text{H}_2 \text{(g)} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cd (s)}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$ (en medio ácido)
- $\text{Zn(s)} + \text{H}^+ \text{(aq)} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} \text{(aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}$
- $\text{Fe(s)} + \text{HNO}_3 \text{(aq)} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} \text{(aq)} + \text{NO}_2 \text{(g)}$

S: a) $\text{H}_2 \text{(g)} \mid \text{H}^+ \mid \text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd(s)}$; b) $\text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2 \text{(g)} \mid \text{MnO}_4^- \mid \text{Mn}^{2+}$; c) $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+} \mid \text{H}^+ \text{(aq)} \mid \text{H}_2 \text{(g)}$

⁴ La solución seguirá siendo eléctricamente neutra mientras dure la reacción pues en los electrodos se producen Zn^{2+} y el doble de Cl^- .

Espontaneidad de la reacciones redox.

El trabajo realizado por una pila, usando la definición de fuerza electromotriz, fem, se puede calcular:

$$\varepsilon = \frac{W_{pila}}{\text{unidad de carga}} = \frac{W_{pila}}{Q} \rightarrow W_{pila} = Q\varepsilon = N^{\circ} \text{ de electrones} \cdot e^{-} \cdot \varepsilon$$

Si la carga del electrón la escribimos como $e^{-}=1,6 \cdot 10^{-19}$ C debemos añadir el signo menos en la ecuación, pues el electrón tiene carga negativa. Si multiplicamos y dividimos por N_A , el número de Avogadro:

$$W_{pila} = Q\varepsilon = - \frac{N^{\circ} \text{ de electrones}}{N_A} \cdot N_A \cdot e^{-} \cdot \varepsilon$$

El cociente de la ecuación serán los moles de electrones que van del ánodo (-) al cátodo (+) y que designaremos por **n**, y el producto $N_A \cdot e^{-}$ es la carga de **un mol de electrones**, conocido como **Faraday, F** ($F=N_A \cdot e^{-}=6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 120^{-19}$ C=96500 C. Es la carga de un mol de electrones), quedando la ecuación:

$$W_{pila} = -nF\varepsilon$$

El signo menos nos indica, además, que el trabajo lo realiza el sistema y por tanto será negativo.

Dentro de la pila, la presión, p, y la temperatura, T, son constantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

pero $\Delta H=\Delta U+p\Delta V=q_{reversible}+W_{electrico}$, ya que ahora el trabajo mecánico $p\Delta V$ debe sustituirse por el eléctrico, W_{pila} y la variación de energía interna ΔU , coincide con el Q a volumen constante y además las pilas son reversibles⁵ (si aplicamos corriente la reacción progresará en sentido contrario). Según el 2º principio de la termodinámica

$$\Delta S = \frac{Q_{reversible}}{T} ; Q_{reversible} = T\Delta S$$

de donde:

$$\Delta H = Q_{reversible} + W_{pila} = T\Delta S + W_{pila}$$

$$\Delta G = T\Delta S+W_{pila} - T\Delta S = -nF\varepsilon$$

La energía libre de Gibbs se define, en muchos textos, como la máxima cantidad de trabajo útil que podemos sacar de un sistema y podemos ver como dicha definición es correcta, ya que en este caso coincide con el trabajo que realiza la pila.

$$\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0$$

La reacción será espontánea, en condiciones estándar, cuando la ε^0 sea positiva, ya que entonces $-nF\varepsilon^0$ será negativa. Si la ε^0 es cero, el sistema estará en equilibrio y no podremos extraer energía de la pila, se habrá agotado. Si la $\varepsilon^0 < 0$, la ΔG^0 será positiva y el proceso no será espontáneo. Será espontáneo el proceso contrario.

⁵ Desde el punto de vista práctico, las únicas reversibles son las pilas recargables. Las normales no pueden progresar al revés por motivos de diseño de la pila.

Potencial de electrodo

La fuerza electromotriz que podemos medir entre los bornes de una pila está generada por la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en ella. En esta reacción intervienen tanto el proceso de oxidación que tiene lugar en el ánodo, como el de reducción que tiene lugar en el cátodo. Por tanto, la fem total de la pila será la suma de las variaciones de potencial que se producen en los dos electrodos.

Parece razonable suponer que la ϵ de la pila será la ϵ del cátodo más la ϵ del ánodo. $\epsilon_{\text{pila}} = \epsilon_{\text{cátodo}} + \epsilon_{\text{ánodo}}$. El problema es que no podemos medir sólo la fem del cátodo o la fem del ánodo, porque para poder formar una pila hacen falta los 2. La solución adoptada consiste en construir pilas en las que uno de los electrodos sea siempre el mismo y pueda ser usado como cero, como referencia. El electrodo elegido debe ser capaz de actuar como cátodo o como ánodo, ya que la sustancia del otro electrodo tendrá tendencia a reducirse (y actuará como cátodo) o a oxidarse (y actuará como ánodo). Nuestro electrodo de referencia debe poder adoptar los 2 papeles, según lo requiera el otro electrodo.

La sustancia elegida es un electrodo de gas, el formado por la pareja H_2/H^+ . Se construye burbujeando gas hidrógeno dentro de una disolución ácida (H^+). La presión del hidrógeno gaseoso se mantiene constante e igual a 1 atm y la concentración de H^+ a 1 M (pH=0), a $T=298\text{ K}$. La fem de este electrodo, actúe como cátodo o como ánodo (su actuación dependerá del otro electrodo), se toma como referencia y se le da el valor 0 V.

- Si actúa como cátodo (reduciéndose)
 $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$ $\epsilon_0 = 0\text{ V}$. En este caso cuando midamos la $\epsilon_{\text{pila}} = 0 + \epsilon_{\text{ánodo}} = \epsilon_{\text{ánodo}}$ coincidirá con la fem del ánodo.
- Si actúa como ánodo (oxidándose)
 $1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + 1\text{e}^-$ $\epsilon_0 = 0\text{ V}$. En este caso cuando midamos la $\epsilon_{\text{pila}} = 0 + \epsilon_{\text{cátodo}} = \epsilon_{\text{cátodo}}$ coincidirá con la fem del cátodo.

Con este método podemos tabular los potenciales de las sustancias, actúen como cátodos o ánodos.

Posteriormente, en caso de que construyamos una pila mezclando uno de los cátodos anteriores con otro de los ánodos podemos tomar los valores anteriores como valores de la fem del cátodo y el ánodo y usar $\epsilon_{\text{pila}} = \epsilon_{\text{cátodo}} + \epsilon_{\text{ánodo}}$ para calcular la fem de la pila así formada.

Para hallar los potenciales de cada semireacción, actúe como cátodo o como ánodo, se coloca el electrodo que queremos medir conectado a un electrodo de H_2/H^+ y observaremos si en dicho electrodo se produce la oxidación (y por tanto se comporta como el ánodo de la pila y será el polo negativo, $-$) o bien en dicho electrodo se produce la reducción (y por tanto se comporta como el cátodo de la pila y será el polo positivo, $+$). Como el ϵ del electrodo de hidrógeno se toma como cero, la ϵ de la pila montada será asignada a la otra semireacción, la que queremos medir.

Un par de ejemplos: Si construimos una pila con Cu/CuSO_4 y H_2/H^+ , se comprueba que el cobre hace de polo positivo (se reduce, recibe los electrones del otro electrodo). La fem estandar de esa pila es de 0,34 V (usando concentraciones 1 M de Cu^{2+} y H^+). A la hora de tabular esa reacción de electrodo del cobre escribiremos:



Si construimos una pila con Zn/ZnSO_4 y H_2/H^+ , se comprueba que el Zn se comporta como el polo negativo (se oxida, da los electrones), de tal forma que la reacción que ocurrirá espontáneamente será $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. La fem de la pila así construida es 0,76 V, que podemos achacar a la reacción del Zn, pues damos el valor 0 a la fem del electrodo de hidrógeno. Por tanto, podemos escribir



Cuando se intentan tabular estos valores en una tabla para poder consultarlos posteriormente, se decidió tabular siempre el mismo tipo de reacción, siempre la de oxidación o la de reducción. Si lo que queremos es tabular siempre, por ejemplo, las de reducción, cuando la semireacción espontánea sea la de oxidación, escribiremos en esa tabla la reacción al revés de como ocurre espontáneamente e indicaremos que hemos invertido su sentido con un signo menos en su fem:



Como vimos en el apartado anterior, la fem y la ΔG se relacionan de manera proporcional, de tal forma que si damos la vuelta a la reacción la ΔG cambiará de signo (por ser función de estado) y también debe hacerlo ϵ° .

Las tablas más usadas en Europa son las de potenciales normales de reducción, en las que se tabula la fem de la reacción de reducción del electrodo. En América en general se suelen usar las de potenciales normales de oxidación, con los mismos valores de fem que nuestras tablas, pero con los signos al revés que los nuestros.

Tenemos unas tablas de potenciales normales de reducción al final del tema

En resumen:

- Si al poner el electrodo estudiado frente al de H_2/H^+ nuestro electrodo **se reduce (+)** escribiremos la reacción de reducción de dicho electrodo y la fem de la pila como fem de ese electrodo con **signo +**, que nos indica que esa reacción **es la que realmente ocurre**.
- Si al poner el electrodo estudiado frente al de H_2/H^+ nuestro electrodo **se oxida (-)** escribiremos la reacción de reducción de dicho electrodo y la fem de la pila como fem de ese electrodo con **signo -**, que nos indica que la reacción que **realmente ocurre es la contraria**.

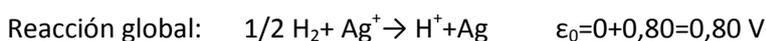
Interpretación y uso de las tablas de potenciales estándar de reducción

A. Significado de los valores positivos y negativos de los potenciales de electrodos

Aunque ya hemos visto el significado del signo antes, es conveniente que quede muy claro: un valor positivo del potencial estándar de electrodo nos indica que el electrodo actúa como cátodo (reducción) frente al electrodo de hidrógeno.

Por ejemplo: el potencial estándar de reducción de la plata es $\epsilon_{\text{reducción}}^{\circ} = 0,80 \text{ V}$. Las semirreacciones que tienen lugar en la celda construida con un electrodo de plata y un electrodo de hidrógeno son:

- *Ánodo (oxidación)* $1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + 1\text{e}^{-} \quad \epsilon_0 = 0 \text{ V}$
- *Cátodo (reducción)* $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag} \quad \epsilon_0 = 0,80 \text{ V}$



Un valor negativo del potencial estándar de electrodo nos indica que el electrodo considerado actúa como ánodo (oxidación) frente al electrodo de hidrógeno.

Por ejemplo: en la tabla vemos que el potencial estándar del electrodo de magnesio es $\epsilon_{\text{reducción}}^{\circ} = -2,34 \text{ V}$. Como el potencial tiene un valor negativo quiere decir que el electrodo de magnesio, frente al de hidrógeno, no se reduce sino que se oxida; actúa como ánodo. Las semirreacciones que tienen lugar en la pila construida con este electrodo y un electrodo de hidrógeno son:

- *Ánodo (oxidación):* $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \quad \epsilon^{\circ} = +2,34 \text{ V}$
- *Cátodo (reducción):* $\text{H}^+ + 1\text{e}^{-} \rightarrow 1/2 \text{H}_2 \quad \epsilon^{\circ} = 0,0 \text{ V}$

Observar que cambiamos el signo al invertir la reacción

La reacción global es: $\text{Mg} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$

La fem de la pila es: $\varepsilon_{\text{pila}} = 0,0 + 2,34 = 2,34 \text{ V}$. Como ves, la fuerza electromotriz de la pila es siempre positiva.

Una nota final importante: Cuando para ajustar el nº de electrones debemos multiplicar alguna de las semirreacciones o las 2 por algún número, **no hay que multiplicar los valores tabulados de ε** , ya que lo que cambiamos es la intensidad de la corriente (el nº de electrones, I), no la fem.

Conclusión de lo anterior:

Si tenemos protones H^+ procedentes de un ácido, éste atacará (disolverá a los metales que se encuentren por encima de él (con $\varepsilon^0 < 0$) en la **serie electroquímica**⁶, ya que al haber sólo H^+ y no H_2 el hidrógeno está obligado a hacer de polo positivo, de cátodo, aceptando electrones (reducción) o no podrá haber reacción. El H^+ no puede oxidarse porque no tiene electrones que dar. O se reduce o no hay reacción.

- *Cátodo (reducción)*: $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$ $\varepsilon^0 = 0,0 \text{ V}$
- *Ánodo (oxidación)*: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$ $\varepsilon^0 = 2,34 \text{ V}$
 $\varepsilon_{\text{pila}} = 2,34 \text{ V} > 0 \rightarrow$ espontánea

Por tanto, los ácidos atacan a los elementos con $\varepsilon^0 < 0$ en la serie electroquímica y no atacan a los que tienen $\varepsilon^0 > 0$. Los ácidos atacan (oxidán, roban electrones) a la mayoría de los metales, formando y liberando H_2 , salvo a unos pocos, como el Cu, Ag, Hg, Au.

B. Carácter oxidante o reductor de un electrodo

Cuanto mayor es el valor del potencial de reducción estándar de un electrodo mayor es la tendencia a reducirse del mismo; mayor es su poder oxidante. Por ejemplo: el electrodo $\text{MnO}_4^{2-} | \text{MnO}_2$ con un potencial de reducción estándar de $\varepsilon^0 = +1,67 \text{ V}$ es más oxidante que el electrodo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}$ cuyo potencial de reducción estándar es solo $\varepsilon^0 = +1,33 \text{ V}$ y este, a su vez, es más oxidante que el electrodo $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$ que tiene un potencial de reducción negativo $\varepsilon^0 = -0,25 \text{ V}$.

Cuanto menor es el valor del potencial de reducción estándar de un electrodo mayor es su tendencia a oxidarse (proceso inverso al indicado en las tablas de potenciales de reducción); mayor será su poder reductor. Por ejemplo: el electrodo $\text{Li}^+ | \text{Li}$, con un potencial de reducción estándar de $\varepsilon^0 = -3,05 \text{ V}$, es mucho más reductor que el electrodo $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ cuyo potencial estándar de reducción, aun siendo negativo, es algo mayor $\varepsilon^0 = -0,76 \text{ V}$. Este electrodo a su vez es más reductor que el electrodo $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ cuyo potencial estándar es $\varepsilon^0 = +0,34 \text{ V}$.

Conclusión

Un elemento desplaza a otro de un compuesto, o a sus cationes de una disolución acuosa, si está por encima de él en la tabla de potenciales.

- El Zn desplaza al Cu^{2+} : $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$
- El Li desplaza al Fe^{2+} : $2 \text{Li} + \text{Fe}^{2+} (\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Li}^+ (\text{ac}) + \text{Fe}$

C. Determinación del cátodo y el ánodo de una pila

Si combinamos una pareja cualquiera de los electrodos tabulados para construir una pila galvánica, el que tenga el potencial de reducción mayor actuará como cátodo (semirreacción de reducción) y el que tenga el potencial de reducción menor actuará como ánodo (semirreacción de oxidación).

⁶ La serie electroquímica es la tabla de potenciales normales de reducción ordenados de menor a mayor, de más reductores (ellos se oxidan y tienen ε de reducción negativo) a más oxidantes (con $\varepsilon > 0$)

Por ejemplo: deseamos construir una pila galvánica con los electrodos $\text{NO}_3^- | \text{NO}$; $\epsilon^0 = +0,96 \text{ V}$ y $\text{Al}^{3+} | \text{Al}$ $\epsilon^0 = -1,66 \text{ V}$. Al margen de la solución tecnológica que se establezca para diseñar la pila, el primero, que tiene un potencial mayor, será el cátodo. Las semirreacciones que tendrán lugar en la pila serán:

- Ánodo (oxidación): $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ $\epsilon^0 = 1,66 \text{ V}$
- Cátodo (reducción): $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\epsilon^0 = 0,96 \text{ V}$
- Reacción global: $\text{Al} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}^{3+}$ $\epsilon^0 = 1,66 + 0,96 = 2,62 \text{ V}$

Otro ejemplo: se trata de determinar la fem de una pila construida con los siguientes electrodos $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$; $\epsilon^0 = -0,76 \text{ V}$ y $\text{Cs}^+ | \text{Cs}$ $\epsilon^0 = -3,02 \text{ V}$. Aunque los dos electrodos tienen potencial de reducción negativo, el más negativo es el Cs, que será el que actuará como ánodo, oxidándose. Las semirreacciones que tienen lugar serán:

- Ánodo (oxidación) es $\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + 1\text{e}^-$ $\epsilon^0 = +3,02 \text{ V}$
- Cátodo (reducción) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ $\epsilon^0 = -0,76 \text{ V}$
- Reacción global es $2\text{Cs} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Cs}^+ + \text{Zn}$ $\epsilon^0 = -0,76 + 3,02 = 2,26 \text{ V}$

la fem de una pila debe ser siempre positiva, independientemente de los signos de los potenciales de reducción de los electrodos. Cuando usemos 2 electrodos prefijados la pila se formará de tal forma que al cambiar el signo a uno de ellos y sólo a uno de ellos (al que no se reduzca, al que se oxide) la suma de ambos potenciales debe ser positiva, para que la reacción sea espontánea, ΔG negativa.



- 21.- (MGE10) Indica las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo y la fuerza electromotriz de las celdas galvánicas construidas con los siguientes electrodos:
 a) $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$; $E^0_{\text{red.}} = -0,76 \text{ V}$ y $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$; $E^0_{\text{red.}} = +0,80 \text{ V}$
 b) $\text{NO}_3^- | \text{NO}$; $E^0_{\text{red.}} = +0,96 \text{ V}$ y $\text{Au}^{3+} | \text{Au}$; $E^0_{\text{red.}} = +1,50 \text{ V}$
 c) $\text{Na}^+ | \text{Na}$; $E^0_{\text{red.}} = -2,71 \text{ V}$ y $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$; $E^0_{\text{red.}} = -0,25 \text{ V}$
S: a) 1,56 V; b) 0,54 V; c) 2,46 V
- 22.- (MGE11) Con los datos de una serie electroquímica calcula el potencial de las siguientes pilas, dadas en la notación simbólica, e indica cuáles no están correctamente expresadas:
 a) $\text{Mg}(\text{s}) | \text{Mg}^{2+}(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$; b) $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Li}^+(\text{aq}) | \text{Li}(\text{s})$.
S: a) 2,37 V; b) -2,29 V
- 23.- (MGA9) Utilizando la tabla de potenciales estándar de electrodo, ordena las siguientes especies químicas de menor a mayor carácter oxidante: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- .
S: $\text{NO}_3^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{ClO}_3^- < \text{MnO}_4^-$
- 24.- (MGA10) Utilizando la tabla de potenciales estándar de electrodo, ordena los siguientes cationes de menor a mayor carácter reductor: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} .
S: $\text{Ag}^+ < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Li}^+$
- 25.- (MGA11) Indica cuál actuará como ánodo y cuál como cátodo cuando se construye una pila con uno de los siguientes electrodos y un electrodo de hidrógeno:
 a) $\text{Cs}^+ | \text{Cs}$; b) $\text{Mg}^{2+} | \text{Mg}$
S: a) $\text{Cs}(\text{s}) | \text{Cs}^+ || \text{H}^+(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g})$; b) $\text{Mg}(\text{s}) | \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) || \text{H}^+(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g})$
- 26.- (MGE12) Indica cuáles de las siguientes reacciones de oxidación-reducción se van a producir de forma espontánea:
 a) $\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$; b) $\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{I}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{I}^-$; c) $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
S: a) 0,59 V, espontánea; b) -0,23 V, no espontánea; c) 1,01 V, espontánea
- 27.- (MGE13) Utilizando los potenciales de reducción de las tablas, explica razonadamente si los metales Ag, Zn y Cd se disolverán en ácido clorhídrico 1 M. Escribe las ecuaciones de las reacciones espontáneas que tengan lugar.
S: Ag no, -0,80 V; Zn sí, 0,76 V; Cd sí, 0,40 V
- 28.- (MGA12) A partir de los datos de potenciales de reducción, deduce si se producirán las siguientes reacciones de oxidación-reducción:
 a) $\text{MnO}_4^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow$ b) $\text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+} \rightarrow$ c) $\text{MnO}_4^- + \text{IO}_3^- \rightarrow$ d) $\text{NO}_3^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow$
 Datos: $E^0_{\text{red.}}(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^0_{\text{red.}}(\text{IO}_4^- | \text{IO}_3^-) = 1,65 \text{ V}$; $E^0_{\text{red.}}(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$; $E^0_{\text{red.}}(\text{NO}_3^- | \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$
S: a) V=1,36, sí; b) -0,55 V, no; c) -0,14 V, no; d) 0,81 V, sí

29. **(1-J07)** Partiendo de los siguientes potenciales estándar de reducción a 298 K: $\varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,15 \text{ V}$ y $\varepsilon^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.
- a) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción para los sistemas Cu / ácido clorhídrico y Cu/ácido nítrico. (1 punto)
- b) Indique cuál de los ácidos clorhídrico 1 M o nítrico 1 M oxidará al cobre metálico Cu^{2+} en condiciones estándar e indique quién es el oxidante y quién el reductor. (1 punto)
- S: $\text{Cu} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$, $\varepsilon^0 = -0,15 \text{ V}$; $3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$, $\varepsilon^0 = 0,81 \text{ V}$; El nítrico**
30. **(20-S07)** Prediga lo que ocurrirá cuando:
- a) Una punta de hierro se sumerge en una disolución acuosa de CuSO_4 . (0,6 puntos)
- b) Una moneda de níquel se sumerge en una disolución de HCl. (0,7 puntos)
- c) Un trozo de potasio sólido se sumerge en agua. (0,7 puntos)
- Datos: $\varepsilon^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,24 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{K}^+/\text{K}) = -2,93 \text{ V}$
- S: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, $\varepsilon^0 = +0,78 \text{ V} > 0$; $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$, $\varepsilon^0 = +0,24 \text{ V} > 0$;
 $\text{K} + \text{H}^+ \rightarrow \text{K}^+ + 1/2\text{H}_2$, $\varepsilon^0 = 2,93 \text{ V}$**

Electrolisis

La electrolisis permite transformar la energía eléctrica en energía química; es, por tanto, el proceso inverso al que tiene lugar en una celda galvánica. En la electrolisis, una diferencia de potencial eléctrico generada por una fuente externa consigue producir una reacción de oxidación-reducción no espontánea.

La electrolisis tiene lugar en unos dispositivos que se llaman cubas electrolíticas. Una cuba electrolítica es un recipiente que contiene un electrolito en el que se sumergen dos electrodos: el ánodo y el cátodo. Los electrodos se conectan a una fuente de corriente continua (una batería). Cuando se conecta la batería, en los electrodos tienen lugar semirreacciones redox análogas a las de las celdas galvánicas: en el ánodo se produce una oxidación y en el cátodo una reducción.

- Ánodo = Oxidación
- Cátodo = Reducción

Como vemos los procesos de oxidación y reducción se producen, al igual que en las pilas, en el ánodo y el cátodo respectivamente. Sin embargo, hay una diferencia sustancial relativa a la polaridad a la que ocurren estos procesos ahora. Si en el ánodo se produce la oxidación, los electrones que salen de él deben dirigirse al polo positivo de la pila, para que entren en ella por dicho polo y vuelvan a salir, cargados de energía gracias a la fem de la batería, por el polo negativo. Estos electrones viajarán hasta el cátodo, donde se produce la reducción. Es decir, ahora el ánodo se conecta al polo + de la pila y el cátodo al -, al revés que en una pila.

Sigue siendo cierto ánodo=oxidación y cátodo=reducción, pero las polaridades son inversas a la de la pila.

Para que se produzca la electrolisis en una cuba hay que establecer una diferencia de potencial entre sus electrodos que sea mayor o igual a la fuerza electromotriz de la pila que funcionase con los mismos iones y procesos inversos. Vamos a ver un par de ejemplos.

Electrolisis del cloruro de sodio fundido. Producción de sodio y cloro

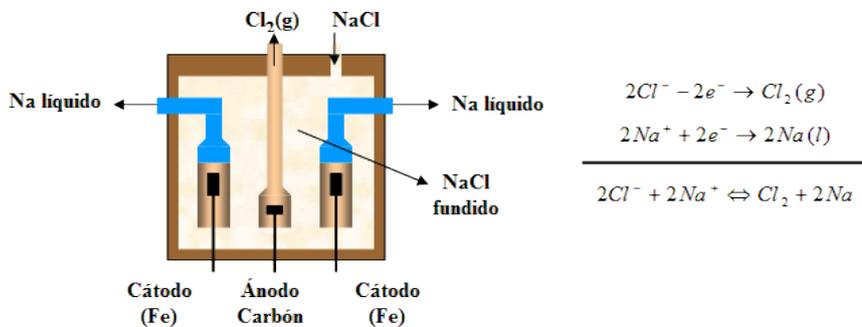
Las sales fundidas tienen sus iones (cationes positivos y aniones negativos) libres. En este caso, el cloruro sódico fundido está totalmente disociado en sus iones Na^+ y Cl^- .

Si se construye una cuba en la que el electrolito sea NaCl fundido, al paso de la corriente eléctrica los **aniones** Cl^- emigran hacia el ánodo (electrodo positivo, de ahí el nombre de **aniones**), mientras que los **cationes** Na^+ lo hacen hacia el cátodo (electrodo negativo). En el ánodo y el cátodo tendrán lugar las oxidaciones y reducciones respectivas.

- (+) Ánodo = oxidación: $\text{Cl}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{e}^-$ $\varepsilon^0 = -1,36 \text{ V}$ (cambiamos el signo)
 - (-) Cátodo = reducción: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ $\varepsilon^0 = -2,71 \text{ V}$
- Reacción global = $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{Na}$ $\varepsilon^0 = -1,36 - 2,71 = -4,07 \text{ V}$

Como vemos, la ϵ^0 de la combinación es negativa, lo que nos indica que no es espontánea ($\Delta G > 0$). Para que se produzcan la reacción global es necesario aplicar una corriente continua cuya fem sea mayor o igual a 4,07 V

Como resultado se obtiene cloro gaseoso y sodio metálico. En la actualidad, este es el procedimiento industrial más importante para la obtención de cloro y sodio. Para que tenga lugar el proceso se calienta la sal hasta 801°C para que funda. El sodio se obtiene en forma líquida. Debe evitarse que el cloro y el sodio entren en contacto, pues forman una mezcla explosiva.



Electrolisis del agua

Es posible descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno por electrólisis. Como el agua está débilmente ionizada y es muy mala conductora de la electricidad, para que tenga lugar la electrólisis se le añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte.

Los procesos que tienen lugar son:

- (+) Ánodo = Oxidación $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$ $\epsilon^0 = -1,23$ V (cambiado el signo)
- (-) Cátodo = Reducción $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ($2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-$) $\epsilon^0 = 0$ V

el proceso global: $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2$ $\epsilon^0 = -1,23$ V. Hay que usar una pila de más de 1,23 V (cualquiera de las del mercado).

Como se ve en la ecuación química ajustada, en el proceso se obtiene el doble de hidrógeno, en volumen, que de oxígeno (recordar que el volumen de un gas es proporcional al nº de moles)

Leyes de Faraday para la electrólisis

Faraday, en 1834, publicó los resultados de sus múltiples investigaciones sobre la electrólisis. Construyó diferentes cubas electrolíticas y midió la cantidad de sustancia que se depositaba en los electrodos; así, dedujo dos leyes empíricas que se cumplen en todos los procesos electrolíticos.

Primera ley de Faraday: 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.

A continuación intentó calcular la constante de proporcionalidad anterior y en varias experiencias determinó que para depositar 1 mol de Na en una cuba electrolítica deberían pasar por ella 96 500 C de carga eléctrica ($Na^+ + 1e^- \rightarrow Na$). En cambio, para depositar 1 mol de magnesio se necesitan $2 \cdot 96 500$ C de carga eléctrica ($Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$) y para depositar un mol de Al son necesarios $3 \cdot 96 500$ ($Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$). Lo que le permitió enunciar la segunda ley:

Segunda ley de Faraday: la cantidad de electricidad necesaria para depositar un mol de cualquier sustancia en una cuba electrolítica es de 96 500 C multiplicada por el número de electrones captados o cedidos en el proceso.

En honor de este investigador, a la cantidad de 96 500 C de electricidad se le denomina Faraday y se representa por F. **1 F = 96 500 C = N_A de electrones**. Matemáticamente, la segunda ley se puede escribir como (para la reacción $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$):

$$\text{Si pasan } Q \text{ Culombios} \frac{1 \text{ mol de electrones}}{F \text{ Culombios}} \frac{1 \text{ mol de sustancia}}{n \text{ mol de electrones}} = \frac{Q}{F \cdot n} \text{ moles depositados}$$

$$n^{\circ} \text{ de moles depositados} = \frac{Q}{F \cdot n^{\circ} \text{ electrones}} = \frac{I \cdot t}{96500 \cdot n^{\circ} \text{ electrones}}$$

Donde:

- Q :la carga eléctrica que pasa por la cuba expresada en culombios,
- F: el Faraday, 96500 C
- nº de electrones: es el número de electrones que son necesarios para depositar 1 molécula o átomo aislado sobre el cátodo.

Para establecer la última igualdad se ha tenido en cuenta que $a = I t$ y que $1 F = 96 500 C$. La intensidad (I) viene expresada en amperios y el tiempo (t) en segundos.

La cantidad de sustancia depositada en la cuba electrolítica se puede expresar en gramos si se tiene en cuenta que número de moles, $n = \text{masa (g)} / \text{Masa molar (g/mol)} = m / M_m$

$$n^{\circ} \text{ gramos depositados} = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{96500 \cdot n^{\circ} \text{ electrones}}$$

expresión de la segunda ley de Faraday, que permite calcular la masa de sustancia depositada en una cuba electrolítica conocida su masa molecular, la intensidad de la corriente que circula por la cuba, el tiempo que está funcionando y el proceso químico que tiene lugar.



- 31.- (40-S08)** En el proceso electrolítico de una disolución acuosa ácida se producen hidrógeno y oxígeno.
- Establezca ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, señalando el electrodo en el que se producen y la reacción global del proceso. (0,8 puntos)
 - Calcule la cantidad de oxígeno, en gramos, que se forma cuando una corriente de 1,5 amperios pasa durante 5 horas a través de la celda electrolítica. (0,6 puntos)
 - Calcule el volumen de hidrógeno obtenido durante el mismo proceso, en condiciones estándar. (0,6 puntos)

S: b) 2,24 g oxígeno; c) 3,42 L

- 32.- (52-S09)** Se pretende depositar Cr metal, por electrolisis, de una disolución ácida que contiene óxido de cromo (VI) CrO₃.
- Escriba la semirreacción de reducción. (0,7 puntos)
 - ¿Cuántos gramos de Cr se depositarán si se hace pasar una corriente de $1 \cdot 10^4 C$? (0,7 puntos)
 - Cuanto tiempo tardará en depositarse un gramo de Cr si se emplea una corriente de 6 A (0,6 puntos)

S: CrO₃ + 6H⁺ + 6 e⁻ → Cr⁰ + 3H₂O; 0,9 g Cr; 1,86 · 10³ s

- 33.- (115-S11)** Se quieren obtener 50 gramos de oro y 50 gramos de cobre por electrolisis de disoluciones acuosas de tricloruro de oro y de sulfato de cobre (II) respectivamente. Si en ambos casos se utiliza la misma intensidad de corriente, ¿qué proceso necesitará menos tiempo? (2,0 puntos)

S: la obtención de oro

- 34. (6-J07)** Al tratar 20 ml de una disolución de nitrato de plata con un exceso de ácido clorhídrico se forman 0,56 g de cloruro de plata y ácido nítrico.
- ¿Cuál es la molaridad de la disolución de nitrato de plata? (1 punto)
 - ¿Cuál será la intensidad de corriente necesaria para depositar por electrolisis la plata existente en 50 ml de la disolución de nitrato de plata en un tiempo de 2 horas? (1 punto)

S: a) 0,2 M AgNO₃; b) 0,13 A

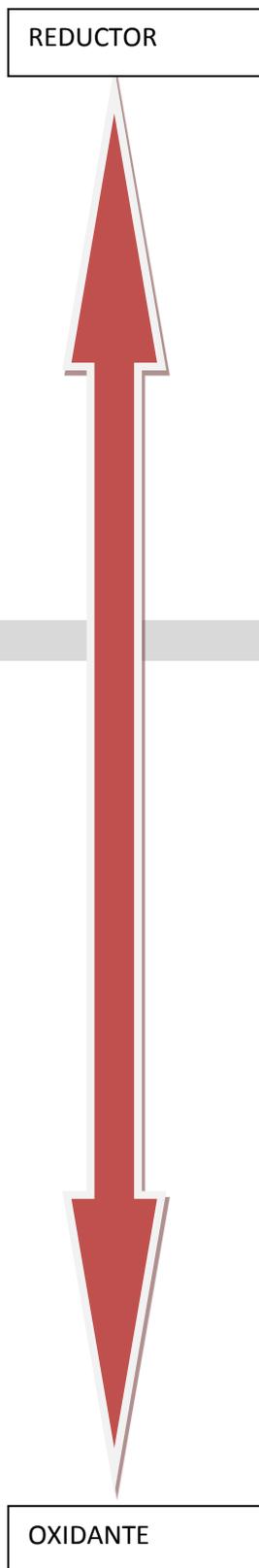
- 35.- (MGE14)** Indica los productos que se obtendrían en la electrolisis de una disolución acuosa de las siguientes sales: a) AlCl₃; b) CuCl₂.

S: a) Cl₂ en el ánodo e H₂ en el cátodo; b) Cl₂ en el ánodo y Cu en el cátodo

Potenciales de reducción estándar en disolución acuosa

Semirreacción de reducción	$\epsilon^{\circ}(\text{V})$
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,040
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,924
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,869
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,7144
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,3568
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,676
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,182
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}$	-0,828
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,7621
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,440
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{s})$	-0,41
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,236
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,1266
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,0000
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	+0,160
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,3394
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$	+0,414
$\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,5180
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{I}^{-}$	+0,535
$\text{MnO}_4^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^{-}$	+0,597
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,769
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,7991
$\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Br}^{-}$	+1,0775
$2\text{IO}_3^{-} + 12\text{H}^{+} + 10\text{e}^{-} \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,2093
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,2288
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	+1,3601
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,42
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,458
$\text{ClO}^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cl}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,5119
$\text{Au}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,68
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{F}^{-}$	+2,890

www.vaxasoftware.com



NO PAU- Ecuación de Nernst.

Partimos de la ecuación vista anteriormente:

$$\Delta G^0 = -nF\epsilon^0$$

Para hallar la fem de una pila en otras condiciones que no sean las estándar se usa la denominada **ecuación de Nernst**. Para hallar dicha ecuación partimos de una que ya obtuvimos en el tema sobre equilibrio químico,

$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln Q$ (modificada para el caso en que el sistema no esté en equilibrio, que es el que nos interesa, sustituyendo K por Q, cociente de reacción. Si el sistema está en equilibrio la pila está agotada), si combinamos esta expresión con la anterior:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln Q$$

$$\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0; \Delta G = -nF\varepsilon$$

$$-nF\varepsilon = -nF\varepsilon^0 - RT \ln Q$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = \varepsilon^0 - \frac{8,314 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 298,15 K}{n \cdot 96500 \frac{C}{mol}} = \varepsilon^0 - \frac{0,0257}{n} \ln K \frac{J}{C} (\text{Voltios})$$

Esta ecuación se escribe a veces usando logaritmos decimales⁷ tendremos:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log K \text{ (Ecuación de Nernst)}$$



- 36.- (MGE16) Sabiendo que el potencial estándar de la pila Daniell es $E^0_{\text{pila}} = 1,10 \text{ V}$, calcula la fuerza electromotriz de dicha pila cuando: $[\text{Zn}^{2+}] = 1,5 \text{ M}$ y $[\text{Cu}^{2+}] = 0,75 \text{ M}$. **ECUACION DE NERST**
S: 1,091 V

EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-14

37. (118-S11) El agua oxigenada, en medio ácido, cuando actúa como oxidante se reduce a agua y cuando actúa como reductor se oxida a dióxígeno.
- Escribir ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular cuando, en medio ácido sulfúrico, oxida al sulfuro de plomo(II) a sulfato de plomo(II). (1,0 puntos)
 - Escribir ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular cuando, en medio ácido sulfúrico, reduce al permanganato potásico a manganeso(II) (1,0 puntos)
- S: a) $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} (\text{medio ácido}) \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4$; b) $2 \text{ KMnO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ O}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$.**
38. (124-J12) El yodo (I_2) reacciona en medio básico (NaOH) con el sulfito sódico (Na_2SO_3), para dar yoduro sódico (NaI) y sulfato sódico (Na_2SO_4).
- Ajuste la reacción molecular por el método del ión electrón. (1,0 puntos)
 - Si reaccionan 4 g de yodo con 3 g de sulfito sódico, ¿qué volumen de disolución de hidróxido sódico 1 M se requiere? (1,0 puntos)
- S: a) $\text{I}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; b) $V = 31 \text{ mL}$.**
39. (129-J12) Se pasa durante 7,44 horas una corriente de 1,26 A a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido obteniéndose oxígeno e hidrógeno.
- ¿Qué proceso tendrá lugar en cada semicelda? (1,0 puntos)
 - ¿Qué volumen de gases se generará medidos en condiciones normales? (1,0 puntos)
- S: 1,96 L y 3,92 L.**

⁷ Por definición de logaritmo, $e^{\ln K} = K$ y $10^{\log K} = K$, si igualamos ambas expresiones $e^{\ln K} = 10^{\log K}$. Si aplicamos logaritmos decimales a ambos lados de la ecuación, tendremos $\ln K \cdot \log e = \log K$, es decir, $\ln k = \frac{\log K}{\log e} = 2,303 \log K$

40. **(140-S12)** Se construye una pila galvánica con los siguientes electrodos a 25 °C:
- Una barra de hierro sumergida en una disolución 1 M de iones Fe^{2+} .
 - Una barra de plata sumergida en una disolución 1 M de iones Ag^+ .
- a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción iónica global. (1,0 puntos)
 - b) ¿Qué electrodo actúa como ánodo? ¿Cuál es la especie oxidante? (0,5 puntos)
 - c) En estas condiciones, calcule la fuerza electromotriz inicial de la pila. (0,5 puntos)
- Datos: $\epsilon^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ voltios; $\epsilon^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80$ voltios
- S: a) $\text{Fe} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ag}$; c) 1,24 V**
41. **(145-J13)** El ácido hipocloroso (HClO) reacciona con fósforo blanco (P_4) produciéndose ácido ortofosfórico (H_3PO_4) y ácido clorhídrico (HCl).
- a) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción. (0,8 puntos)
 - b) Ajuste las reacciones iónica y molecular por el método del ión-electrón. (1,2 puntos)
- S: $\text{P}_4 + 10 \text{HClO} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4 + 10 \text{HCl}$.**
42. **(150-J13)** Una pila Daniell está formada por un electrodo de cinc sumergido en una solución de sulfato de cinc y un electrodo de cobre introducido en una solución de sulfato de cobre (II). Los dos electrodos están unidos por un conductor externo.
- a) Dibuje el esquema de la pila, incorporando el elemento que falta para cerrar el circuito, explicando qué función realiza. Escriba las reacciones de oxidación y reducción y en qué electrodo se producen. (1,5 puntos)
 - b) Calcule la fuerza electromotriz estándar de la pila. (0,5 puntos)
- Datos: $\epsilon^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ V; $\epsilon^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V
- S: b) $\epsilon^0_{\text{pila}} = 1,1$ V.**
43. **(151-S13)** Dada la siguiente reacción química:
- $$2 \text{AgNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + 2 \text{AgCl} + 1/2 \text{O}_2$$
- a. Diga qué reactivo es el oxidante y plantee la semirreacción de reducción. (0,6 puntos)
 - b. Calcule los moles de N_2O_5 que se obtienen a partir de 20 g de AgNO_3 . (0,7 puntos)
 - c. Calcule el volumen de oxígeno que se obtiene al hacer la reacción del apartado b, medido a 20 °C y 620 mmHg. (0,7 puntos)
- S: a) Cl_2/Cl^- ; b) 0,059 moles N_2O_5 ; c) 0,85 L O_2**
44. **(159-S13)** Se dispone de dos baños electrolíticos independientes, uno con una disolución de iones Au^{3+} y otro con una disolución de iones Ag^+ .
- a. Indique las reacciones que ocurren si se hace pasar una corriente eléctrica por dichos baños. (1,0 puntos)
 - b. Calcule los moles de oro y de plata que se depositarán si se pasa, por cada baño, una corriente de 5 amperios durante 193 minutos. (1,0 puntos)
45. **(163-J14)** El nitrato de potasio (KNO_3) reacciona con dióxido de manganeso (MnO_2) e hidróxido de potasio (KOH) para dar nitrito de potasio (KNO_2), permanganato de potasio (KMnO_4) y agua.
- a. Ajuste la reacción en medio básico por el método del ión-electrón. (1,0 puntos)
 - b. Calcule los gramos de nitrato de potasio necesarios para obtener 100 g de permanganato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 75%. (1,0 puntos)
- S: $3 \text{KNO}_3 + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 142,4 g de KNO_3**
46. **(175-S14)** La reducción de permanganato de potasio, KMnO_4 , hasta ión Mn^{2+} , en presencia de ácido sulfúrico, puede realizarse por adición de hipoclorito de potasio, KClO , que se oxida a clorato, ClO_3^- .
- a. Ajuste las ecuaciones iónica y molecular por el método del ión electrón. (1,0 puntos)
 - b. ¿Qué volumen de una disolución que contiene 15,8 g de permanganato de potasio por litro podrá ser tratada con 2 litros de otra disolución que contiene 9,24 g por litro de hipoclorito de potasio? (1,0 puntos)