

TEMA 6: REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (REDOX)

Introducción	166
Concepto tradicional de oxidación-reducción.....	166
Concepto electrónico de oxidación-reducción.....	166
Número de oxidación	168
Cálculo del número de oxidación	168
Ajustes de reacciones de oxidación-reducción	170
Ajuste de una ecuación de oxidación-reducción por el método del ion-electrón	170
Ejemplo de ajuste en medio básico.....	172
Estequiometría de las reacciones redox.....	173
Electroquímica.....	174
Células galvánicas o pilas galvánicas	175
Primeras pilas: Galvani y Volta	175
Pila Daniell (1836).....	176
Fuerza electromotriz de una pila (f.e.m. o ϵ). Representación de una pila	177
Electrodos de gases	178
Potencial de electrodo.....	179
Espontaneidad de las reacciones redox	180
Uso de las tablas de potenciales estándar de reducción	181
A. Determinación del cátodo y el ánodo de una pila.....	181
B. Ataque de un ácido a un metal, para producir la sal del metal e H_2	182
C. Desplazamiento de un metal por otro en una sal del mismo.	182
Electrólisis.....	184
Electrolisis del cloruro de sodio fundido. Producción de sodio y cloro.....	184
Electrolisis del agua	185
Leyes de Faraday para la electrolisis	185
EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-15	187
Contenidos no incluidos en la PAU.....	188
Espontaneidad de la reacciones redox.....	188
Ecuación de Nernst.....	189
Electrólisis en medio acuoso	190
Corrosión	191
Tabla de potenciales de reducción estándar en disolución acuosa	193

Introducción

Alguna vez habrás visto un trozo de metal que se ha oxidado. Si reflexionas un poco sobre el nombre del proceso, **oxidación**, podrás deducir muy correctamente que el metal se ha combinado con el oxígeno (del aire) dando lugar al óxido metálico correspondiente. Según esta idea será también oxidación la combustión de un hidrocarburo, por ejemplo, pues el C y el H del hidrocarburo se combinan con el oxígeno, aunque dicho proceso sea rápido y violento a diferencia del lento proceso de oxidación del trozo metálico. Esa combustión, oxidación, ocurre de manera controlada en la respiración celular.

Del proceso contrario, **la reducción**, es más que posible que no hayas oído hablar. Dicho proceso se produce diariamente en los altos hornos de una industria metalúrgica donde se obtienen metales puros a partir de sus correspondiente minerales (sean óxidos, carbonatos, sulfatos, etc) obtenidos en una mina. El hierro, por ejemplo, se extrae de varios minerales, especialmente de la **hematita u oligisto** (Fe_2O_3) y de la **magnetita** (óxido ferroso-férrico, Fe_3O_4), que son calentados en un alto horno (un horno de grandes dimensiones y gran altura empleado para este fin) con carbono (es el "coque", un destilado del carbón bituminoso para eliminar agua e impurezas) que al combinarse con el óxido de hierro a alta temperatura le roba el oxígeno, transformándose en CO y luego en CO_2 y dejando al hierro en forma de metal. Se llama **reducción** porque al eliminar el oxígeno del óxido se reduce su masa, quedando el hierro sólo.

Los procesos de oxidación y reducción también están presente en la acción de muchos conservantes de la industria alimentaria (Son los antioxidantes, sustancias que impiden o retrasan la oxidación de un alimento) o en el funcionamiento de las pilas y baterías de los aparatos eléctricos: coches, móviles, etc. Pronto veremos que los procesos de oxidación y reducción involucran traspaso de electrones de unas a otras sustancias.

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.

Vamos a ver la evolución histórica del concepto de oxidación-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

Como hemos visto en la introducción, 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: $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$ **[1]** En este caso, el hierro se ha combinado con oxígeno; por eso se dice que se ha oxidado.
- Reducción del óxido de hierro (II): $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$ **[2]** En este segundo caso, el óxido de hierro (III) ha perdido oxígeno; por eso se dice que el hierro se ha reducido.

Concepto electrónico de oxidación-reducción

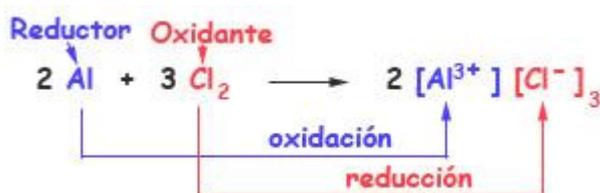
A medida que se fue avanzando en el conocimiento de la estructura atómica los químicos se dieron cuenta de que el papel del oxígeno en la primera de las reacciones anteriores era el de ionizar al átomos de hierro, arrebatándole 2 electrones y transformándolo en Fe^{2+} . Ese papel lo podían hacer otros átomos o grupos de átomos. Por ejemplo, en la reacción: $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ **[3]**, el azufre 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

Hasta ahora hemos clasificado **los procesos** que les ocurren a las sustancias como **oxidación (pérdida de e⁻)** o **reducción (ganancia de e⁻)**, pero también se suele en química clasificar a las sustancias que participan en estas reacciones según sea su tendencia a sufrir una oxidación o una reducción y se habla de **oxidantes y reductores (vemos que se refieren a sustancias, no a procesos)**.

Una sustancia es un **oxidante cuando tiene gran tendencia a oxidar a otra, a hacer que otra pierda los electrones (y por tanto el oxidante los ganará, se reducirá)**. El oxidante se reduce y es el que aparece en la semirreacción de reducción. Es el O₂ en la reacción [1] o el Fe³⁺ en la reacción [2], ávido de e⁻ del C. Una sustancia es un **reductor cuando tiene gran tendencia a reducir a otro, a hacer que otro gane sus electrones (y por tanto el reductor los perderá, se oxidará)**. En nuestro ejemplo [1] el reductor será el Fe, que se oxidará, y en la [2] será el C, que se oxidará también.

Vemos como resumen que:

- **Semirreacción de oxidación:** Reductor → Reductor oxidadoⁿ⁺ + ne⁻
- **Semirreacción de reducción:** Oxidante + ne⁻ → Oxidante reducido



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.

Cálculo del número de oxidación

Para calcular el número de oxidación de un átomo, bien aislado o en un compuesto, usaremos 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 con otros no metales vale +1 y con los metales -1. *Ejemplos:* FeH₃ n.o. Fe=+3 y n.o. H=-1. NH₃ n.o. N=-3 y n.o. H=+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 muy útil para establecer los electrones que se transfieren de unos átomos a otros en un proceso redox, permitiéndonos establecer con facilidad que especie ha ganado electrones y cual los ha perdido.

- Si hablamos de procesos: si un **elemento se oxida**, pierde electrones y por tanto su carga teórica, su número de oxidación, aumentará, se hará más positivo. Un **elemento que se reduce** gana electrones y por tanto su carga teórica, su número de oxidación, se vuelve menor, más negativo.
- Si hablamos de sustancias: **Oxidante** es aquel que oxida, que quita electrones a otra sustancia, por lo que su número de oxidación disminuirá al ganar cargas negativas. Tendrá un nº de oxidación alto (por ejemplo, el Mn en el KMnO_4 , n.o. +7, el Cr en el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$, n.o. +6, o el N en el HNO_3 , con n.o. +5) y disminuirá al reducirse. Un **reductor** reduce a otros, les da sus electrones, por lo que él se vuelve más positivo, aumenta su nº de oxidación. Un reductor tendrá un número de oxidación bajo. Son buenos reductores muchos metales.

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

Procesos:

- **Oxidación:** Cesión de electrones \rightarrow Aumento del nº de oxidación
- **Reducción:** ganancia de electrones \rightarrow Disminución del nº de oxidación

Sustancias:

- **Oxidante:** Alguno de sus átomos tiene un n.o. alto, que disminuye al oxidar a otra (le roba electrones). La sustancia se reduce. Ej: KMnO_4 : el Mn tiene n.o. +7 y puede bajar a n.o. +6, +4 o +2
- **Reductora:** Alguno de sus átomos tiene un n.o. bajo, que aumenta al reducir a otra (le da electrones). La sustancia se oxida. Ej: Zn: de n.o. 0 puede pasar a n.o. +2

Aunque es muy aconsejable entender todo lo anterior, una regla para recordar es que la sustancia que se reduce "reduce" su nº de oxidación.



- (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
- (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
- (MGE3) Dada la reacción: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 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.
- (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
- (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:
- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
 - $\text{HNO}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cl}_2 + \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{CaSO}_4$
- S: a) no redox; b) N: +5→+4 y Ag: 0→+1; c) Cl: 0→-1 y S: +4→+6**
7. (219-S16) Explique razonadamente si son ciertas o no cada una de las siguientes afirmaciones:
- El número de oxidación del cloro en ClO_3^- es -1 y el del manganeso en MnO_4^{2-} es +6. (0,4 puntos)
 - Un elemento se reduce cuando su número de oxidación cambia de menos negativo a más negativo. (0,8 puntos)
 - Una especie se oxida cuando gana electrones. (0,8 puntos)

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.

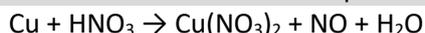
Se han desarrollado 2 métodos básicos, el denominado método de los números de oxidación, un poco artificioso y con poco contenido químico, **y el método del ion-electrón**, más riguroso y con gran fundamento químico, que será el que estudiemos ahora.

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 de cobre (II), monóxido de nitrógeno y agua.

Para ajustar esta reacción se procede como sigue:

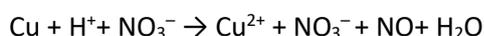
- Se escribe la ecuación química que representa el proceso sin ajustar



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

- Se escribe la misma ecuación sin ajustar en su forma iónica

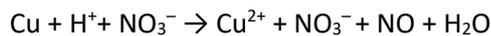
- Las especies iónicas (ácidos, bases y sales) se descomponen en sus iones sin que sea necesario poner coeficientes, ya que los estamos ajustando.
- Las especies moleculares (elementos, óxidos no metálicos, hidrocarburos, agua, etc.) no se separan:



- 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.

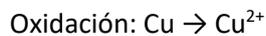
El cobre se oxida, pasa de 0 a +2



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.**

a) En primer lugar, **se ajustan los átomos que se oxidan o se reducen (MUY IMPORTANTE)**

b) Después se ajustan, **por este orden, los oxígenos, hidrógenos y cargas eléctricas**, según los siguientes procedimientos:

- 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.
- 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 añade una molécula de agua por cada átomo de oxígeno en exceso. El exceso de O y H introducido en ese miembro se ajusta con **iones hidroxilo** (OH^-) en el miembro contrario.

c) 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 el mismo:



Para ver si el proceso está bien realizado se puede hacer la siguiente comprobación: El nº de electrones añadido debe ser tal que justifique el cambio en el nº de oxidación. Así, por ejemplo, en las anteriores, el Cu para de 0 a +2 y aparecen 2e^- en el 2º miembro y el N pasa de +5 a +2, apareciendo 3e^- en el 1er miembro¹.

6. Equilibrado del número de electrones entre las dos semirreacciones

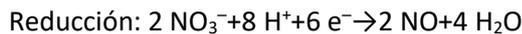
Se iguala el número de electrones que aparecen en las dos semirreacciones de oxidación y reducción.

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

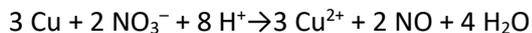
¹ Esta idea, que nosotros usamos sólo como medida final de comprobación, se ha propuesto en alguna reunión de coordinación como método de ajuste. 1º se ajustarían los átomos que se oxidan/reducen, luego se añadirían los electrones necesarios para ajustar el cambio en esos átomos de los nº de oxidación, luego el oxígeno con H_2O y luego las cargas con OH^- o H^+ según el medio. Se expone aquí como idea.

En nuestro caso:



7. Ecuación iónica ajustada

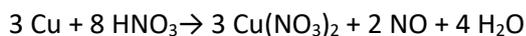
Para obtener la ecuación iónica ajustada, una vez ajustadas las dos semirreacciones en átomos y cargas, e igualado el número de electrones, se suman ambas. Se eliminan los electrones que aparezcan en los dos miembros. También se eliminan las moléculas de agua y los iones H y OH⁻ cuando aparezcan en ambos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



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.

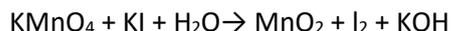
*En algunas ocasiones es preciso **ajustar por tanteo** alguna especie que aparece en la reacción global pero que no interviene directamente en el intercambio electrónico que tiene lugar en el proceso redox.*



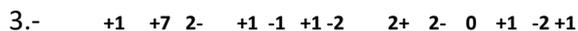
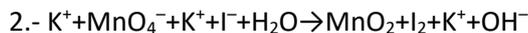
Teníamos 8 H⁺ en el primer miembro, que en la reacción molecular ajustada deben aparecer como HNO₃; como solo había 2 nitratos para neutralizarlos a la forma de HNO₃, introducimos otros 6 NO₃ en el primer miembro, que son los mismos iones que es preciso añadir en el segundo miembro para poder escribir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

Ejemplo de ajuste en medio básico

Ajusta la siguiente reacción redox que transcurre en medio básico:

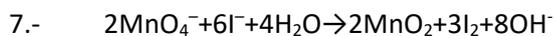
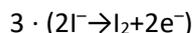
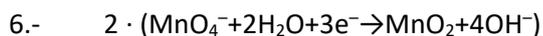
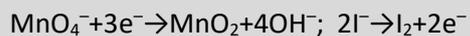
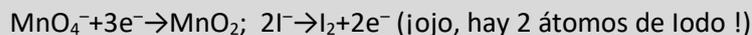


Nota: el medio básico lo produce el hidróxido potásico (KOH) que se forma en el segundo miembro.



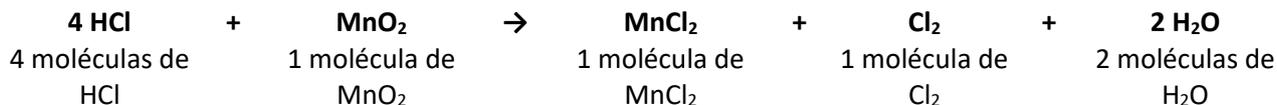
Observamos que el Mn pasa de +7 a +2 → Se reduce

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

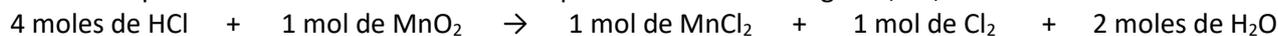


Estequiometría de las reacciones redox

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:



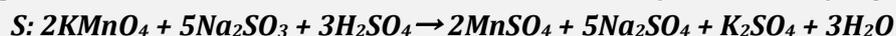
Si multiplicamos las cantidades anteriores por el número de Avogadro, N_A, se convertirán en moles



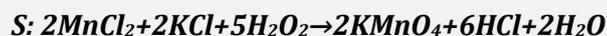
8.- (32-S08) El sulfito sódico, Na₂SO₃, reacciona con el permanganato potásico, KMnO₄, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos MnSO₄ y Na₂SO₄.

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)



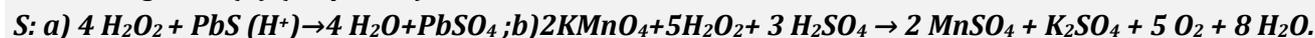
9.- (MGE6) Ajusta la siguiente reacción de oxidación-reducción en la que interviene el agua oxigenada: MnCl₂ + KCl + H₂O₂ → KMnO₄ + HCl + H₂O



10. (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.

a) 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)

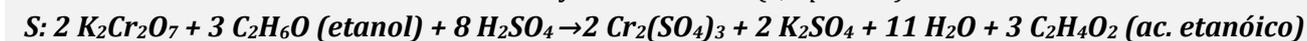
b) Escribir ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular cuando, en medio ácido sulfúrico, reduce al permanganato potásico a manganeso(II) (1,0 puntos)



11. (195-S15) Una disolución de K₂Cr₂O₇ acidificada con H₂SO₄ se utiliza para oxidar etanol a ácido etanoico. En la reacción se producen iones Cr³⁺.

a. Escriba la fórmula empírica del etanol y la fórmula molecular del ácido etanoico. (0,2 puntos)

b. Ajuste la reacción molecular por el método del ion electrón, indicando cuáles son las semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción. (1,8 puntos)



12. (163-J14) El nitrato de potasio (KNO₃) reacciona con dióxido de manganeso (MnO₂) e hidróxido de potasio (KOH) para dar nitrito de potasio (KNO₂), permanganato de potasio (KMnO₄) 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)

NOTA: El óxido de manganeso (IV) es, como la mayoría de los óxidos de metales pesados, insoluble, por lo que no se separa para ajustarlo.



13. (124-J12) El yodo (I₂) reacciona en medio básico (NaOH) con el sulfito sódico (Na₂SO₃), para dar yoduro sódico (NaI) y sulfato sódico (Na₂SO₄).

a) Ajuste la reacción molecular por el método del ión electrón. (1,0 puntos)

b) 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)



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 KMnO_4 que habrá que utilizar para obtener 4 g de azufre elemental. (0,5 puntos)
S: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4$; c) 7,9 g permanganato
- 15.- (75-JE10) La reacción del dióxido de manganeso (MnO_2) con bromato sódico (NaBrO_3) en presencia de hidróxido potásico, da como productos manganato potásico (K_2MnO_4), 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) $3\text{MnO}_2 + \text{NaBrO}_3 + 6\text{KOH} \rightarrow 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{O}$; b) 5,8 g MnO_2 .
16. (93-SE10) Una disolución de cloruro de hierro(II), FeCl_2 , reacciona con 50 mL de una disolución de dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 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 FeCl_2 que ha reaccionado. (0,5 puntos).
S: a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeCl}_2 + 14\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 6\text{FeCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$; b) 3,8 g de FeCl_2 .
17. (105-J11) El sulfuro de cobre (II) sólido (CuS) reacciona con ácido nítrico diluido (HNO_3) 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) $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ b) 3 moles de NO .
18. (203-J16) El bromuro potásico (KBr) reacciona con ácido sulfúrico concentrado obteniéndose dibromo líquido (Br_2), dióxido de azufre (SO_2), sulfato de potasio (K_2SO_4) y agua.
 a. Escribir ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular. (1 punto)
 b. Determinar el volumen de una disolución comercial de H_2SO_4 de concentración 17,73 M necesario para que reaccione con 25 g de bromuro potásico. (0,5 puntos)
 c. Determinar el volumen de dibromo líquido que se obtiene si el rendimiento de la reacción es del 100 %. (0,5 puntos)
 Datos: $d_{\text{dibromo}} = 2,8 \text{ g/mL}$.
19. (214-S16) El agua oxigenada (H_2O_2) reacciona con una disolución acuosa de permanganato de potasio (KMnO_4) acidificada con ácido sulfúrico para dar oxígeno molecular (O_2), sulfato de potasio (K_2SO_4), sulfato de manganeso (II) (MnSO_4) y agua.
 a) Ajuste la reacción molecular por el método del ión-electrón. (1 punto)
 b) Calcule los gramos de oxígeno que se producen cuando se hacen reaccionar 5 g de agua oxigenada con 2 g de permanganato potásico. (1 punto)
S: $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$; 1,01 g O_2

Electroquímica

Hemos visto que las reacciones de oxidación-reducción implican el intercambio de electrones entre una especie y otra y como sabemos la corriente eléctrica consiste en un movimiento de electrones. Se puede establecer una clara correlación entre un fenómeno y otro. De eso se ocupa la **electroquímica**, de la **relación** que existe **entre las reacciones redox y la electricidad**.

Desde ese punto de vista podemos clasificar las reacciones redox en 2 grandes grupo: las **células galvánicas** o **pilas** y las **cubas electrolíticas**.

- **Las pilas** o **células galvánicas** son dispositivos que permiten obtener una **corriente eléctrica** a partir de un proceso redox que se da de forma **espontánea**.

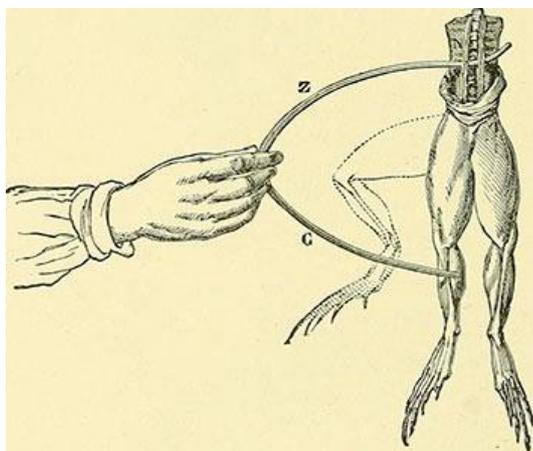
- **Las cubas electrolíticas** son dispositivos en los que la **corriente eléctrica** es capaz de **producir** una reacción redox que, en ausencia de dicha corriente, no tiene lugar, no es espontánea.

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.

Células galvánicas o pilas galvánicas

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

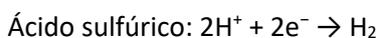
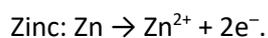
En las reacciones de oxidación-reducción se produce siempre una transferencia de electrones de la especie que se oxida (que cede electrones) a la especie que se reduce (que los capta); esta transferencia tiene lugar directamente entre los reactivos en contacto. **Las pilas galvánicas consiguen que la 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.



Primeras pilas: Galvani y Volta

La primera pila, realizada por Luigi **Galvani** en 1780, consistía simplemente en 2 metales distintos, como el Cu y el Zn, conectados entre sí. Al tocar al mismo tiempo con esos 2 metales en partes diferentes del nervio de una pata de rana, la pata se contraía. Alessandro **Volta** intentó conseguir generar corriente eléctrica sin la presencia del animal (se pensaba inicialmente que la electricidad la producía la pata de la rana). Consiguió su pila en torno al año 1800 “apilando” alternadamente discos de cobre y zinc y entre cada pareja un trozo de paño impregnado de una disolución de ácido sulfúrico

(o bien trozos de paño con una solución de sal). Cuantos más discos apilaba mayor era la f.e.m. de la pila, como veremos más adelante. El zinc reacciona con el sulfato de carga negativa (SO_4^{2-}) perdiendo electrones, que capturan los protones del ácido, formando burbujas de hidrógeno, H_2 . Esto hace que la varilla de zinc sea el electrodo negativo (ánodo) y la varilla de cobre sea el electrodo positivo (cátodo). Por lo tanto, hay dos terminales, y la corriente eléctrica pasará si están conectados. Las reacciones químicas en esta célula voltaica son los siguientes:



El cobre no reacciona, sino que funciona como un electrodo para la corriente eléctrica.

Sin embargo, esta célula también tiene algunas desventajas. No es segura de manejar, ya que el ácido sulfúrico, aunque diluido, puede ser peligroso. Además, el poder de la célula disminuye con el tiempo debido a que el gas de hidrógeno no se libera. En lugar de ello, se acumula en la superficie del electrodo de zinc y forma una barrera entre el metal y la solución de electrolito².

² <https://goo.gl/cALr9>

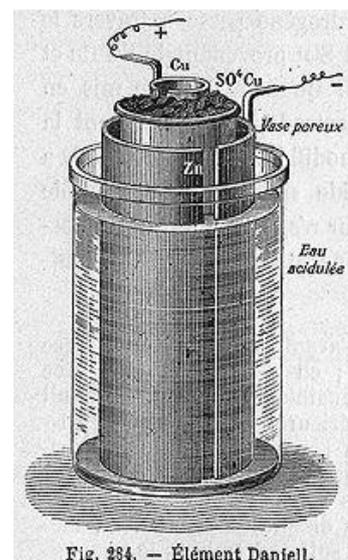
Pila Daniell (1836)

La **pila Daniell original**³ (hacia 1836) consiste de un **ánodo** (-) de zinc metálico central inmerso en una vasija de barro poroso que contiene una disolución de sulfato de zinc. Dicha vasija porosa, a su vez, está sumergida en una disolución de sulfato de cobre contenida en una vasija de cobre de mayor diámetro, que actúa como **cátodo** (+) de la celda.

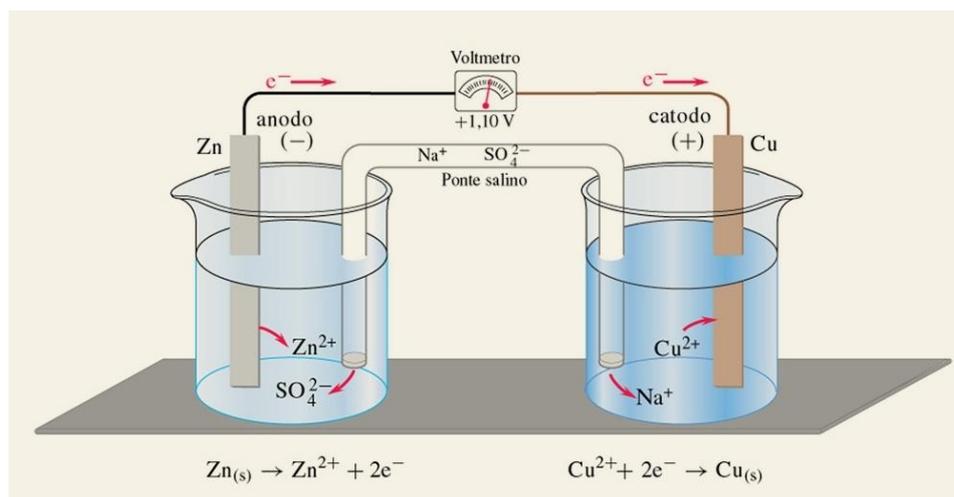
Esta pila aprovecha la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar cuando se sumerge una lámina de zinc, Zn, en una disolución de CuSO_4 . La reacción es la siguiente: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$. Se observa que el Zn se disuelve y el cobre se deposita.

Puede descomponerse en dos semirreacciones:

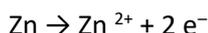
- La **oxidación**, que ocurre en el **ánodo**, que será el polo negativo de la pila, pues de él salen los e^- : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$
- La **reducción**, que ocurre en el **cátodo**, que será el polo positivo de la pila, pues por él entran los electrones después de recorrer el circuito: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$



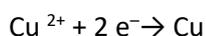
Para realizar la pila Daniell en un laboratorio es más sencillo **separar físicamente** las dos semirreacciones de oxidación-reducción, haciendo que transcurran en recipientes diferentes, tal como se ve en la siguiente figura:



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 . A las 2 placas metálicas se las denomina **electrodos** y son los polos de la pila. 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, el **ánodo**, se produce la oxidación del Zn a Zn^{2+} , disolviéndose el electrodo:



El electrodo donde 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 a Cu, depositándose sobre el electrodo:



Para que la pila mantenga su funcionamiento es necesaria la presencia del **puente salino**, un recipiente de vidrio en forma de U invertida que contiene una disolución concentrada de algún electrolito (sal iónica) inerte (que no reaccione con las sustancias de los electrodos), como por ejemplo el KCl, el NaCl o el KNO_3 .

³ <https://goo.gl/dj2noi>

Dicha disolución suele venir gelificada para que no se mezcle con los componentes de la pila. **La función del puente salino es doble:**

- Por un lado, mantener la neutralidad de las 2 cubetas: Al principio las dos cubetas eran neutras (igual nº de cargas positivas que negativas), pero a medida que la pila funciona, en la disolución del ánodo aumenta la concentración de cargas positivas del Zn^{2+} , mientras que en la del cátodo, al desaparecer el Cu^{2+} , se va cargando negativamente con los iones SO_4^{2-} . Un puente salino con una disolución de KCl, por ejemplo, reestablece la electroneutralidad haciendo que los iones negativos presentes (el SO_4^{2-} y el Cl^- del puente salino) emigren hacia el recipiente anódico y los iones positivos presentes (el Zn^{2+} y K^+ del puente salino) emigren hacia el recipiente catódico.
- Por otro lado y muy relacionado con lo anterior, completar el circuito eléctrico: Todos los circuitos deben ser cerrados y el puente salino completa el circuito.

Fuerza electromotriz de una pila (f.e.m. o ϵ). Representación de una pila

Sobre la base del esquema de la pila Daniell visto anteriormente 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.

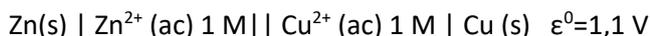
La diferencia de potencial que se establece entre los electrodos de una pila galvánica –que puede medirse con un voltímetro– se llama **fuerza electromotriz (f.e.m.) de la pila** y se representa por ϵ^4 . Como veremos más adelante, la fuerza electromotriz de una pila depende:

- 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 (recuerda: condiciones estándar), la f.e.m. vale $1,1\text{ V}$. Este valor se denomina **f.e.m. estándar de la pila** o **f.e.m. estándar de la celda** y se representa por ϵ^0 ; es decir $\epsilon^0 = 1,1\text{ V}$.

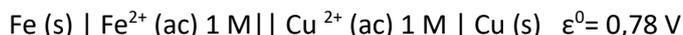
Las celdas galvánicas se pueden representar simbólicamente con una notación conocida como **diagrama de pila**, en la que una barra vertical | indica un cambio de fase y una doble barra vertical || indica un puente salino. A la **izquierda** del puente salino se sitúa siempre el **ánodo** de la celda y a la derecha el **cátodo**.⁵

La pila Daniell sería:



Otras pilas son:

- Sulfato de hierro + sulfato de cobre

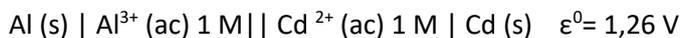


- cloruro de aluminio + cloruro de cadmio

⁴La definición física de qué es la f.e.m. (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 (sentido convencional de la corriente) 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 (como el de una bomba de agua a un circuito hidráulico).

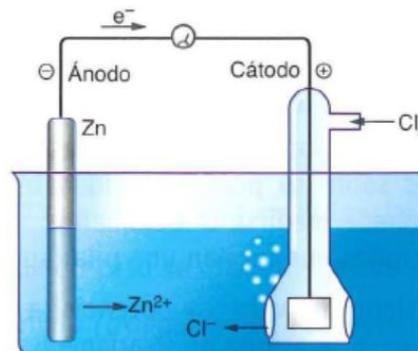
Viene a coincidir, a efectos prácticos, con el denominado voltaje de la pila (el $1,5\text{ V}$ de las pequeñas o los $4,5\text{ V}$ de las de petaca), aunque en realidad parte de esa energía se gasta en la resistencia interna de la pila. La potencia suministrada por una pila a un circuito es $(P = \frac{E}{q} \cdot \frac{q}{t}) = \epsilon \cdot I$, 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 f.e.m. coincide con el voltaje de la pila cuando no pasa corriente por ella**.

⁵ Es decir, se va en orden alfabético, primero la oxidación (ánodo) y luego la reducción (cátodo)



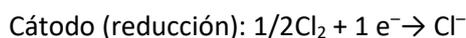
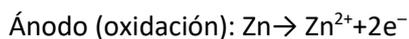
Electrodos de gases

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 (metal inerte que no sufre corrosión) 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 cinc y un electrodo de cloro que actúa como cátodo. En este caso no se precisa puente salino⁶. 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 f.e.m. estándar de esta pila es 2,12 V.



20.- (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

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

⁶ La solución seguirá siendo eléctricamente neutra mientras dure la reacción pues en los electrodos se producen Zn^{2+} y el doble de Cl^{-}

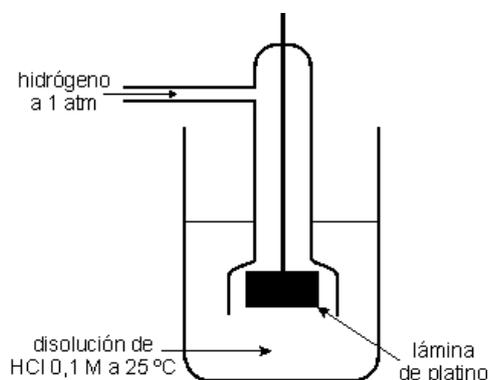
Potencial de electrodo

Nuestro siguiente objetivo será doble: ¿Cómo predecir si podemos construir una pila con 2 elementos o compuestos distintos, es decir, cómo predecir si esa reacción será espontánea y, en caso de serlo, cómo calcular su ϵ ?

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 f.e.m. 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. $\epsilon_{\text{pila}} = \epsilon_{\text{cátodo}} + \epsilon_{\text{ánodo}}$ ⁷. El problema es que no podemos medir sólo la f.e.m. del cátodo o la f.e.m. 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 ($\text{pH}=0$), a $T=298\text{ K}$. La f.e.m. 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 f.e.m. 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 f.e.m. 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 f.e.m. del cátodo y el ánodo y usar $\epsilon_{\text{pila}} = \epsilon_{\text{cátodo}} + \epsilon_{\text{ánodo}}$ para calcular la f.e.m. de la pila así formada.

Para hallar los potenciales de cada semirreacción, 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 semirreacción, 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 f.e.m. estándar de esa pila es de 0,34 V (usando

⁷ En algunos textos (ej: Petrucci 10ª ed página 870) se usa $\epsilon_{\text{pila}} = \epsilon_{\text{cátodo}} - \epsilon_{\text{ánodo}}$. El motivo del signo menos en la f.e.m. del ánodo se debe a que los valores tabulados en europa de las semirreacciones electroquímicas son los denominados potenciales de reducción. Como el en ánodo se realiza la oxidación la reacción del ánodo transcurrirá al revés de como está tabulada y por ello se antepone el signo menos, para usar tal cual está tabulado el valor de ϵ . Nosotros le cambiaremos el signo al dar la vuelta a la reacción.

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 f.e.m. de la pila así construida es 0,76 V, que podemos achacar a la reacción del Zn, pues damos el valor 0 a la f.e.m. 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 semirreacción 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 f.e.m.:



Las tablas más usadas **en Europa son las de potenciales normales de reducción**, en las que se tabula la f.e.m. de la **reacción de reducción** del electrodo. Tenemos unas tablas de potenciales normales de reducción al final del tema.

Vemos en esas tablas que **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**. El mayor de todos los oxidantes será el F_2 , con $\epsilon^0 = 2,89 \text{ V}$. Los más usados en el laboratorio son el permanganato de potasio, el dicromato de potasio y el ácido nítrico (iones MnO_4^- , el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y NO_3^- , respectivamente). Por ejemplo: el electrodo $\text{MnO}_4^{2-} | \text{MnO}_2$ con un potencial de reducción estándar de $\epsilon^0 = +1,67 \text{ V}$ es más oxidante que el electrodo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}$ cuyo potencial de reducción estándar es solo $\epsilon^0 = +1,33 \text{ V}$ y este, a su vez, es más oxidante que el electrodo $\text{NO}_3^- | \text{NO(g)}$ (ojo) que tiene un potencial de reducción $\epsilon^0 = +0,96 \text{ V}$.

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 $\epsilon^0 = -3,05 \text{ V}$, es mucho más reductor que el electrodo $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ cuyo potencial estándar de reducción, aun siendo negativo, es algo mayor $\epsilon^0 = -0,76 \text{ V}$.

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 f.e.m. de la pila como f.e.m. 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 f.e.m. de la pila como f.e.m. de ese electrodo con **signo -**, que nos indica que la reacción que **realmente ocurre es la contraria**.

Espontaneidad de las reacciones redox

¿Cómo podemos predecir si 2 metales con sus respectivas sales disueltas podrán dar lugar o no a una pila?
 ¿Cuál de ellos sería el polo positivo y cuál el negativo? Para dar respuesta a estas y otras preguntas debemos recordar lo que afirmábamos al principio en nuestra clasificación de las reacciones electroquímicas. Decíamos que las pilas son aquellos dispositivos que convierten la energía química en eléctrica y que, por tanto, **la reacción electroquímica debe ser espontánea**. Sabemos que una reacción química es espontánea si su ΔG es negativo. También sabemos cómo calcular la f.e.m. de una reacción redox sumando la ϵ del cátodo y la del ánodo. ¿Habrá alguna relación entre ΔG y las ϵ de la reacción?

Nosotros no lo vamos a demostrar (está al final de estos apuntes), pero existe una relación entre la f.e.m. de una pila y la variación de la energía libre de Gibbs, que se define en muchos textos como **"la máxima cantidad de trabajo que se puede extraer de un sistema"** (de hecho a veces se la llama a ΔG la energía útil o trabajo máximo). Vamos a hallar el W realizado por una pila y tendremos entonces que $\Delta G = W_{pila}$.

El trabajo realizado por una pila, usando la definición de fuerza electromotriz (trabajo realizado por el generador para pasar por su interior la unidad de carga del polo negativo al positivo) 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 $e^{-} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ 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** ($F = N_A \cdot e^{-} = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96490 \text{ C}$. 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.

Teniendo en cuenta lo anterior podemos escribir que:

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

Vemos que:

- **La reacción será espontánea, en condiciones estándar, cuando la ε^0 sea positiva**, ya que entonces $\Delta G = -nF\varepsilon^0$ 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.

La ecuación anterior nos permite justificar también que la f.e.m. es una función de estado, al igual que ΔG , ya que ambas son proporcionales. Eso nos permitirá entender por qué cuando demos la vuelta a una reacción electroquímica cambiaremos el signo de su f.e.m., al igual que cambia el signo de su ΔG .

Uso de las tablas de potenciales estándar de reducción

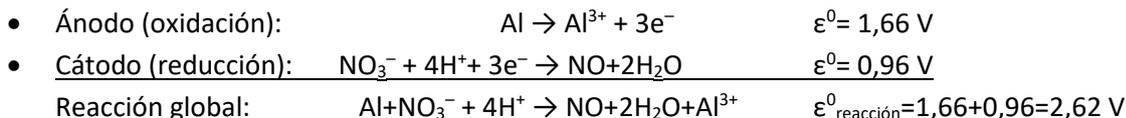
Todas las reacciones electroquímicas cuya f.e.m. sea positiva serán espontáneas. Ese será el argumento que emplearemos para estudiar algunos casos de aplicación de ese principio general.

A. Determinación del cátodo y el ánodo de una pila

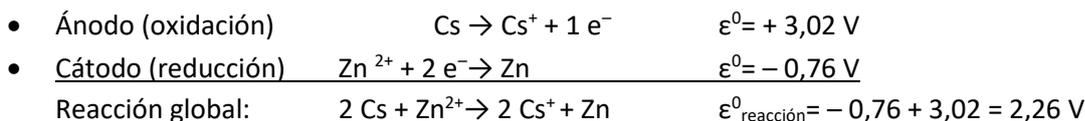
Cuando usemos 2 electrodos prefijados para formar una pila uno debe oxidarse (cambiaremos el signo a su potencial de reducción) y otro reducirse. ¿A cual debemos cambiar el signo? A aquel que tenga el signo menor, sea o no negativo, ya que con eso conseguiremos que la suma sea positiva y por tanto la reacción será espontánea.

- el que tenga el potencial de reducción mayor actuará reduciéndose, como cátodo.
- el que tenga el potencial de reducción menor actuará oxidándose, como ánodo.

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



Otro ejemplo: se trata de determinar la f.e.m. 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:

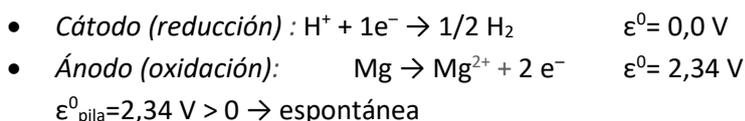


Una nota final importante: Cuando para ajustar el nº de electrones debemos multiplicar alguna de las semirreacciones o las 2 por algún número, **no hay que multiplicar los valores tabulados de ϵ** , ya que lo que cambiamos es la intensidad de la corriente (el nº de electrones, l), no la f.e.m..

B. Ataque de un ácido a un metal, para producir la sal del metal e H_2

Con lo estudiado anteriormente podemos averiguar, a través de la serie electroquímica, **si un ácido atacará o no a un determinado metal** (en principio a 1 M de concentración). Veamos cómo hacerlo:

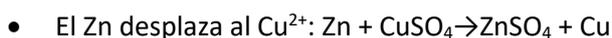
Si tenemos protones H^+ procedentes de un ácido, éste **atacará a los metales que se encuentren por debajo de él** (como la pareja H^+/H_2 tiene $\epsilon=0$, serán los metales con $\epsilon^0 < 0$) en la tabla de potenciales normales de reducción, ya que al haber sólo H^+ y no H_2 el hidrógeno está 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. Por tanto es el metal el que debe oxidarse, por lo que para que la f.e.m. total de la reacción (ϵ_{pila}) sea positivo la $\epsilon^0_{\text{reducción}}$ del metal debe ser negativo, al tener que oxidarse (invertimos la reacción).



Por tanto, los ácidos atacan a los elementos con $\epsilon^0 < 0$ en la serie electroquímica y no atacan a los que tienen $\epsilon^0 > 0$. Los ácidos atacan (oxidan, roban electrones) a la mayoría de los metales, formando y liberando H_2 , salvo a unos pocos, como el Cu, Ag, Hg, Au. Estamos hablando sólo del poder oxidante del H^+ , es decir, de ácidos como el HCl o el H_2SO_4 . El ácido nítrico, HNO_3 tiene el grupo NO_3^- que es un oxidante fuerte y que puede atacar a la plata, por ejemplo.

C. Desplazamiento de un metal por otro en una sal del mismo.

Hemos visto la reacción en la que el Zn desplaza al Cu del CuSO_4 dando ZnSO_4 . Eso ocurre, a la vista de la tabla de potenciales normales de reducción, porque el Zn, que debe oxidarse, transformarse en Zn^{2+} , tiene un $\epsilon^0 = 0,76 \text{ V}$ (cambio de signo), mientras que la reducción de Cu^{2+} a Cu tendrá un $\epsilon^0 = 0,34 \text{ V}$. Entre ambos el ϵ^0 será el ya conocido 1,1 V. El elemento que es desplazado de su sal debe reducirse (se queda con su signo de ϵ^0) y el que lo sustituirá debe oxidarse para formar su catión correspondiente (cambia su signo de ϵ^0), por lo que para que el total, la suma de los 2, sea positivo, es necesario que el que sustituye debe tener menor ϵ^0 que el metal desplazado, es decir debe estar por debajo de él en la tabla de potenciales.



29. (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: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, $\varepsilon^0 = +0,78 \text{ V} > 0$; $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$, $\varepsilon^0 = +0,24 \text{ V} > 0$;

$\text{K} + \text{H}^+ \rightarrow \text{K}^+ + 1/2\text{H}_2$, $\varepsilon^0 = 2,93 \text{ V}$

Electrólisis

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

La electrólisis 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 f.e.m. 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 electrólisis 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.

Electrólisis 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^- .

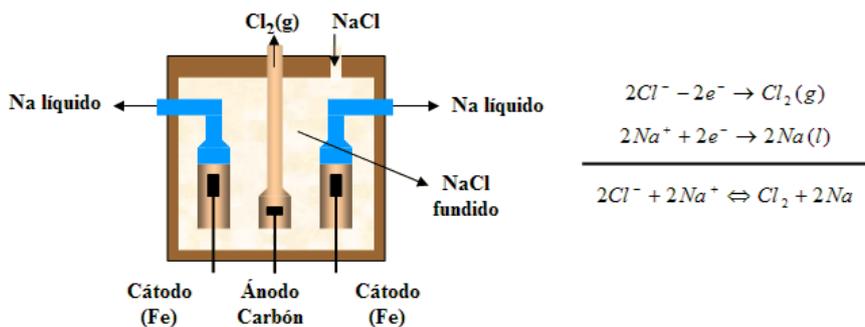
Si se construye una cuba en la que el electrolito sea NaCl fundido, al paso de la corriente eléctrica los **aniones** Cl^- emigran hacia el ánodo (electrodo positivo, de ahí el nombre de **aniones**), mientras que los **cationes** Na^+ lo hacen hacia el cátodo (electrodo negativo). En el ánodo y el cátodo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

- (+) Ánodo = oxidación: $\text{Cl}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + e^-$, $\varepsilon^0 = -1,36 \text{ V}$ (cambiamos el signo)
 - (-) Cátodo = reducción: $\text{Na}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Na}$, $\varepsilon^0 = -2,71 \text{ V}$
- 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 f.e.m. 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 electrolisis. Como el agua está débilmente ionizada y es muy mala conductora de la electricidad, para que tenga lugar la electrolisis se le añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte (basta conseguir una disolución 0,1 M de H_2SO_4). Con ello tendremos una alta concentración de H^+ que hará que la semirreacción de reducción sea $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ($\epsilon^0 = 0$ V) y no la que tendría que ocurrir si no hubiese protones libres, la $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ ($\epsilon^0 = -0,83$ V), que requiere 0,83 V adicionales a los necesarios para completar la reacción del ánodo.

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 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $\epsilon^0 = 0$ 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).

Ya hemos comprobado en este simple ejemplo que predecir a veces la reacción que ocurrirá en una electrolisis en disolución es complejo. Puede ampliarse información al final del tema.

Leyes de Faraday para la electrolisis

Faraday, en 1834, publicó los resultados de sus múltiples investigaciones sobre la electrolisis. 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 96490 C multiplicada por el número de electrones captados o cedidos en el proceso.

En honor de este investigador, a la cantidad de 96490 C de electricidad se le denomina Faraday y se representa por F . **$1 F = 96490 \cdot C = N_A$ de electrones.** Matemáticamente, la segunda ley se puede escribir como (para la reacción $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$):

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

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

Dónde:

- Q :la carga eléctrica que pasa por la cuba expresada en culombios,
- F: el Faraday, 96490 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 $1 F = 96490 C$. 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, $n = \text{masa (g)} / \text{Masa molar (g/mol)} = m/M_m$

$$n^\circ \text{ gramos depositados} = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{96490 \cdot n^\circ \text{ electrones}}$$

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. Para resolver los cálculos estequiométricos en procesos electrolíticos es conveniente emplear las mismas técnicas que hasta ahora, con factores de conversión, del tipo $\frac{1 \text{ mol } e^-}{1 \text{ Faraday C}}$ o para la intensidad de corriente $\frac{I \text{ Culombios}}{1 \text{ s}}$.

Ejemplo: Se lleva a cabo la electrolisis de $ZnBr_2$ fundido.

- Escriba y ajuste las semirreacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.
- Qué cantidad de Zn se depositará si pasa una corriente de 10 A en 3 horas.
- Calcule cuánto tiempo tardará en depositarse 1 g de Zn si la corriente es la misma.
- Si se utiliza la misma intensidad de corriente en la electrolisis de una sal fundida de vanadio y se depositan 3,8 g de este metal en 1 hora, ¿cuál será la carga del ion vanadio en esta sal?

Solución: Para el ánodo $Br^- + 1e^- \rightarrow 1/2 Br_2$ cátodo : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

$$a) 3 \text{ horas} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{10 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{46490 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ moles } e^-} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 75,96 \text{ g Zn.}$$

$$b) 1 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{2 \text{ moles } e^-}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{46490 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{10 \text{ C}} = 142,17 \text{ s}$$

$$c) V^{n+} + ne^- \rightarrow V. \text{ Debemos hallar } n: 3,8 \text{ g V} \cdot \frac{1 \text{ mol V}}{50,9 \text{ g V}} \cdot \frac{n \text{ moles } e^-}{1 \text{ mol V}} \cdot \frac{96490 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{10 \text{ C}} = 3600 \text{ s (1 hora)}$$

de donde $720,36 \cdot n = 3600$; despejando $n = 4,998 \approx 5$. Es el catión V^{5+}



30. (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.

31.- (52-S09) Se pretende depositar Cr metal, por electrolisis, de una disolución ácida que contiene óxido decromo (VI) CrO_3 .

- 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: $CrO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cr + 3H_2O$; 0,9 g Cr; $1,86 \cdot 10^3 s$

32.- (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)

b) 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)

c) 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

33. (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)

34.- (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

35. (6-J07) Al tratar 20 ml de una disolución de nitrato de plata con un exceso de ácido clorhídrico se forman 0,56g de cloruro de plata y ácido nítrico.

a) ¿Cuál es la molaridad de la disolución de nitrato de plata? (1 punto)

b) ¿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 AgNO_3 ; b) 0,13 A

EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-16

36.- (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: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$; b) 4 g sulfato de cromo(III)

37. (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: $\text{P}_4 + 10\text{HClO} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{HCl}$.

38. (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: $\epsilon^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{ V}$; $\epsilon^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{ V}$

S: b) $\epsilon^0_{\text{pila}} = 1,1\text{ V}$.

39. (151-S13) Dada la siguiente reacción química: $2\text{AgNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{AgCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

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 $20\text{ }^\circ\text{C}$ y 620 mmHg. (0,7 puntos)

S: a) Cl_2/Cl^- ; b) 0,059 moles N_2O_5 ; c) 0,85 L O_2

40. (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^- .
- Ajuste las ecuaciones iónica y molecular por el método del ión electrón. (1,0 puntos)
 - ¿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)

S: $4KMnO_4 + 6H_2SO_4 + 5KClO \rightarrow 6H_2O + 5KClO_3 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4$

41. (190-J15) Al reaccionar Mg con ácido nítrico (HNO_3) se obtienen como productos de reacción, $Mg(NO_3)_2$, dióxido de nitrógeno (NO_2) y agua.
- Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción. Indique cuál es la especie oxidante y cuál la reductora. (0,8 puntos)
 - Ajuste las reacciones iónica y molecular por el método del ion-electrón. (0,8 puntos)
 - Calcule el potencial de la pila en condiciones estándar. (0,4 puntos)
- Datos: $\epsilon_o Mg^{2+}/Mg = -2,37 V$; $\epsilon_o NO_3^-/NO_2 = 0,78 V$

S: $Mg + 4HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$; 3,15 V (espontánea)

- 42.- (69-J10) El permanganato potásico ($KMnO_4$) reacciona con el yoduro potásico (KI), en disolución básica, obteniéndose como productos; yodo (I_2) y óxido de manganeso (IV) (MnO_2).
- Ajuste la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón. (1,5 puntos).
 - 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 $1,10 g \cdot mL^{-1}$. (0,5 puntos).

S: a) $2KMnO_4 + 4H_2O + 6KI \rightarrow 2MnO_2 + 3I_2 + 8KOH$; b) 4,54 g de MnO_2 .

Para practicar ajustes:

- 43.- (MGA5) Ajusta las siguientes reacciones de oxidación-reducción por el método del ion-electrón:
- $KMnO_4 + Fe + HCl \rightarrow FeCl_2 + MnCl_2 + KCl + H_2O$
 - $P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$
 - $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + NaNO_3 + KOH$
 - $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + I_2$
 - $H_2O_2 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$
 - $KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + FeCl_3 + KCl + H_2O$
 - $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$

S: a) $2KMnO_4 + 5Fe + 16HCl \rightarrow 5FeCl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$

b) $3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$

c) $2KMnO_4 + 3NaNO_2 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3NaNO_3 + 2KOH$

d) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O$

e) $3H_2O_2 + 2CrCl_3 + 10KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$

f) $KMnO_4 + 5FeCl_2 + 8HCl \rightarrow MnCl_2 + 5FeCl_3 + KCl + 4H_2O$

g) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O$

Contenidos no incluidos en la PAU

Espontaneidad de las reacciones redox.

Ya hemos demostrado en el texto (ver: *Espontaneidad de las reacciones redox*) que:

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

Siendo **W** el trabajo eléctrico que realiza una pila conectada a un circuito, **n** el nº de electrones que intercambian oxidante y reductor en la pila, **F** (o Faraday) la carga en culombios de un mol de electrones, $1 F = 96500 C$ y ϵ la fuerza electromotriz de la pila. El signo menos nos indica, además, que el trabajo lo realiza el sistema y por tanto será negativo.

Vamos a hallar la ΔG de la reacción de la pila. 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 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = q_{\text{reversible}} + W_{\text{eléctrico}}$, 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 reversibles⁸ (si aplicamos corriente la reacción progresará en sentido contrario). Según el 2º principio de la termodinámica

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

de donde:

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

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

Acabamos de demostrar la afirmación que realizábamos en el texto en el sentido de relacionar la energía libre de Gibbs con el trabajo máximo que se puede extraer de un sistema, en este caso nuestra la pila. Por tanto:

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

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.

Ecuación de Nernst.

Partimos de la ecuación vista anteriormente:

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

Para hallar la f.e.m. 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:

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

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

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

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

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = \varepsilon^0 - \frac{8,314 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 298,15 K}{n \cdot 96490 \frac{C}{mol}} \ln Q = \varepsilon^0 - \frac{0,0257}{n} \ln Q \frac{J}{C} (\text{Voltios})$$

Esta ecuación se escribe a veces usando logaritmos decimales⁹ tendremos:

⁸ 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.

⁹ Por definición de logaritmo, $e^{\ln Q} = Q$ y $10^{\log Q} = Q$, si igualamos ambas expresiones $e^{\ln Q} = 10^{\log Q}$. Si aplicamos logaritmos decimales a ambos lados de la ecuación, tendremos $\ln Q \cdot \log e = \log Q$, es decir, $\ln Q = \frac{\log Q}{\log e} = 2,303 \log Q$

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



44.- (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

Electrólisis en medio acuoso

Cuando realizamos la electrólisis de una muestra fundida de NaCl sólo puede reducirse el Na^+ y oxidarse el Cl^- (si el voltaje que empleamos es el adecuado). No hay ninguna otra reacción posible. Pero si intentamos hacer la electrólisis de una disolución de sal en agua aparece un problema peculiar, las **reacciones de electrodo competitivas**.

En esa electrólisis debemos considerar 2 semirreacciones de oxidación y 2 de reducción. Las escribimos a continuación, cambiando los signos de acuerdo a si son reducciones u oxidaciones:

Reducción (cátodo, -):

- $2\text{Na}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}(\text{s})$ $\varepsilon^0 = -2,71 \text{ V}$
- $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac})$ $\varepsilon^0 = -0,83 \text{ V}$

Oxidación (ánodo, +):

- $2\text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ $\varepsilon^0 = -1,36 \text{ V}$ (se ha invertido la reacción y el signo)
- $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\varepsilon^0 = -1,23 \text{ V}$ (se ha invertido la reacción y el signo)

Parece razonable suponer que la reacción que ocurrirá será aquellas que al combinar una de reducción con una de oxidación consigamos el menor potencial posible. En nuestro caso sería la 2ª con la 4ª, con lo que obtendríamos H_2 y O_2 aplicando una d.d.p. mínima de $(-0,83 - 1,23) = -2,06 \text{ V}$ (recuerda que el signo sólo indica que no es espontánea esa reacción), aunque si se desprendiese en el ánodo Cl_2 la diferencia sería muy pequeña $(-0,83 - 1,36) = -2,19 \text{ V}$ y de hecho, experimentalmente se comprueba que se desprende mayor cantidad de Cl_2 que de O_2 debido a un hecho que no hemos estudiado aquí, la denominada **sobretensión**. Las sobretensiones son necesarias para superar interacciones en la superficie del electrodo y son especialmente frecuentes cuando hay implicados gases. El O_2 tiene una sobretensión mayor que la del Cl_2 y por eso en realidad es más fácil que se desprenda Cl_2 que O_2 en el ánodo.

Otro factor que no hemos considerado es las concentraciones de los iones en la disolución. Todos los valores de la tabla de potenciales normales de reducción han sido medidos con concentraciones de iones 1 M, que en muchas ocasiones no tenemos en nuestro problema. De hecho, en la mayoría de los problemas de PAU en los que se plantea el dilema anterior se suele suponer que la **reacción que ocurrirá siempre en el cátodo será la de $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ justificando la decisión en que su $\varepsilon^0 = 0 \text{ V}$** , pero esa reacción sólo es posible a ese potencial si la $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

Ejemplo: PAU Madrid modelo 2016: Se lleva a cabo la electrólisis de una disolución acuosa de bromuro de sodio 1 M, haciendo pasar una corriente de 1,5 A durante 90 minutos. a) Ajuste las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. b) Justifique, sin hacer cálculos, cuál es la relación entre los volúmenes de gases desprendidos en cada electrodo, si se miden en iguales condiciones de presión y temperatura. c) Calcule el volumen de gas desprendido en el cátodo, medido a 700 mm Hg y 30 °C.

Datos. $E^0 \text{ (V)}$: $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,07$; $\text{O}_2/\text{OH}^- = 0,40$; $\text{Na}^+/\text{Na} = -2,71$. $F = 96485 \text{ C}$.

Solución (Fiquipedia): El bromuro de sodio NaBr en disolución acuosa está disociado en sus iones, Br^- y Na^+ , y también tenemos presentes H^+ y OH^- asociados al equilibrio de disociación del agua, para los que se conocen (el electrodo de hidrógeno es la referencia, $\varepsilon^0 = 0 \text{ V}$) o se indica (OH^-) el potencial de reducción. En el

ánodo se produce la oxidación; la oxidación Br^-/Br tiene potencial $-1,07\text{ V}$ y OH^-/O_2 tiene $-0,40\text{ V}$, por lo que se produce primero la segunda

Ánodo, oxidación: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

En el cátodo se produce la reducción; la reducción Na^+/Na tiene potencial $-2,71\text{ V}$ y H^+/H_2 tiene potencial 0 V al ser la referencia, por lo que se produce primero la segunda

Cátodo, reducción: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

b) Planteamos la reacción global, multiplicando la semirreacción del cátodo por 2 y sumando



Según la estequiometría de la reacción ajustada, por cada mol de O_2 (ánodo) se liberan 2 mol de H_2 (cátodo), por lo que en las mismas condiciones de presión y temperatura, el volumen de H_2 será el doble que el de O_2 .

$$\text{c) } 90 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1,5 \text{ Culombios}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ moles e}^-} = 0,042 \text{ moles H}_2$$

Utilizando la ley de los gases ideales $V=nRT/p=0,042 \cdot 0,082 \cdot (273+30)/(700/760)=1,13\text{ L H}_2$

Siendo puristas se podría comentar que aunque las concentraciones de Na^+ y Br^- sí son 1 M , como las concentraciones de H^+ y OH^- no son 1 M , los valores de potenciales no serán los estándar, y habrá que calcularlos con la ecuación de Nernst.

Posible aplicación Nernst al apartado a): el NaBr es una sal de ácido fuerte y base fuerte que no produce hidrólisis, por lo que su pH será 7, y la concentración de H^+ y OH^- será 10^{-7} M . $\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$

- $\varepsilon(\text{H}^+/\text{H}_2)=0-0,059 - \log(1/[\text{H}^+])=-0,41\text{ V}$
- $\varepsilon(\text{O}_2/\text{OH}^-)=0,4-0,059 - \log(1/[\text{OH}^-])=0,81\text{ V}$ (es positivo por ser una reducción, pero lo hemos planteado como ánodo, se oxida)

Comparando: La oxidación Br^-/Br tiene potencial $-1,07\text{ V}$, y la oxidación OH^-/O_2 tiene $-0,81\text{ V}$, por lo que se sigue produciendo primero la segunda. La reducción Na^+/Na tiene potencial $-2,71\text{ V}$ y H^+/H_2 tiene potencial $-0,41\text{ V}$ al ser la referencia, por lo que se sigue produciendo primero la segunda.

En resumen, al no ser contenido PAU la ecuación de Nernst **supondremos siempre que la reacción del agua que compite con las de la sal es H^+/H_2 (0 V)**

Ejemplo: Indica los productos que se obtendrían en la electrolisis de una disolución acuosa de las siguientes sales: a) AlCl_3 ; b) CuCl_2

Solución: a) En la disolución hay dos iones que pueden reducirse el Al^{3+} y el H^+ . El ion Al^{3+} tiene un potencial de reducción de $-1,67\text{ V}$, por lo que tendrá mucha menos tendencia a reducirse que los protones de la disolución (potencial de reducción $0,0\text{ V}$). Por tanto, se obtendrá Cl_2 y H_2 . Los procesos que tienen lugar son:



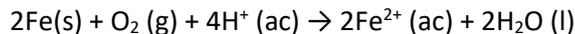
b) También en este caso se pueden reducir el Cu^{2+} y el H^+ . El Cu^{2+} tiene un potencial de reducción de $+0,34\text{ V}$ por lo que tendrá más tendencia a reducirse que el H_2 . Por tanto, se obtendrá Cl_2 y Cu . Los procesos serán:



Corrosión

Para aplicar las ideas vistas anteriormente podemos recurrir a la corrosión de los metales, como el hierro. Sabemos que para que el hierro se oxide es necesario que haya oxígeno (el agente oxidante) y agua

(intentaremos comprender luego su papel). Las reacciones involucradas en esta oxidación no se conocen en su totalidad, pero podemos sospechar que el Fe se transforma en Fe^{2+} al perder $2 e^-$. Sería la reducción: $\text{Fe} (s) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (ac) + 2e^-$. Los electrones se los llevará el que se reduce, el agente oxidante, que no es otro que el oxígeno atmosférico actuando en algún poro del metal: $\text{O}_2 (g) + 4\text{H}^+ (ac) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (l)$. La reacción global sería:



Con los datos de la tabla anterior nos saldría una f.e.m. de $\epsilon=1,23+0,44=1,67$ V. Vemos que para que se produzca la reacción hace falta el medio ácido, proporcionado por el H_2O cargada de CO_2 atmosférico, que se transforma en H_2CO_3 . El Fe^{2+} sigue su oxidación a Fe^{3+} , también con oxígeno, hasta formar óxido de hierro (III) hidratado, el conocido como *herrumbre*. El Cu también se oxida, a Cu^{2+} , que con el CO_3^{2-} del agua forma una capa de CuCO_3 , de color verde (recordar la estatua de la libertad). Esta capa, llamada *pátina*, protege al metal interior de la corrosión.

Para proteger a un metal de la corrosión, que lo afea y debilita, se puede usar pintura, que tiene el inconveniente de que puede descamarse. Se solía usar el minio, que químicamente es plomo en su forma de tetróxido, Pb_3O_4 , o $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$. Una alternativa mejor es la *pasivación*, que consiste en tratar la superficie del hierro con un oxidante fuerte, como el HNO_3 concentrada, que creará una capa de óxido que protegerá al interior del metal.

Otro método empleado es el de recubrir el hierro con zinc (se llama *galvanizado* y se hace mediante electrólisis con el hierro a proteger enganchado en el cátodo dentro de una disolución de una sal de Zn, como el ZnCl_2 . El Zn^{2+} pasará a Zn y se depositará sobre el trozo de hierro, recubriéndolo). El zinc se oxida con más facilidad que el hierro (su ϵ de oxidación, sería 0,76, frente a los 0,44 del Fe/Fe^{2+}). Esto hará que el metal atacado sea el Zn, que creará su correspondiente capa de óxido protectora, y no alcanzará la hierro de su interior. Otro método empleado es la denominada *protección catódica*, más info en <http://goo.gl/9N29Wm>.

Tabla de potenciales de reducción estándar en disolución acuosa

Semirreacción de reducción	$\epsilon^{\circ}(\text{V})$	
$\text{F}_2(\text{g})+2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,89	ESPECIES OXIDANTES: FRENTE AL ELECTRODO DE HIDRÓGENO PRODUCEN LA REACCIÓN $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+$ Y EN EL PROCESO SE REDUCEN (CÁTODO)
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})+2\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77	
$\text{Au}^++\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,68	
$\text{MnO}_4^-+8\text{H}^++5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$	+1,51	
$\text{ClO}^-+2\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-+\text{H}_2\text{O}$	+1,46	
$\text{PbO}_2(\text{s})+4\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$	+1,46	
$\text{Au}^{3+}+3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,42	
$\text{Cl}_2(\text{g})+2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}+14\text{H}^++6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}+7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	
$\text{O}_2(\text{g})+4\text{H}^++4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	
$2\text{IO}_3^-+12\text{H}^++10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2(\text{s})+6\text{H}_2\text{O}$	+1,21	
$\text{Br}_2(\text{l})+2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,08	
$\text{NO}_3^-+4\text{H}^++3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}$	+0,96	
$\text{Ag}^++\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80	
$\text{Fe}^{3+}+\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77	
$\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68	
$\text{MnO}_4^-+2\text{H}_2\text{O}+3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s})+4\text{OH}^-$	+0,60	
$\text{I}_2(\text{s})+2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54	
$\text{Cu}^++\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,52	
$\text{O}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,41	
$\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34	
$\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	
$\text{Cu}^{2+}+\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,16	
$2\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00	ELECTRODO DE REFERENCIA
$\text{Pb}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13	ESPECIES REDUCTORAS: FRENTE AL ELECTRODO DE HIDRÓGENO PRODUCEN LA REACCIÓN $2 \text{H}^++2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ Y EN EL PROCESO SE OXIDAN (ÁNODO)
$\text{Sn}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14	
$\text{Ni}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,24	
$\text{Cd}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40	
$\text{Cr}^{3+}+\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{s})$	-0,41	
$\text{Fe}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44	
$\text{Cr}^{3+}+3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74	
$\text{Zn}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76	
$2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})+2\text{OH}^-$	-0,83	
$\text{Mn}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18	
$\text{Al}^{3+}+3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,68	
$\text{Mg}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,36	
$\text{Na}^++\text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71	
$\text{Ca}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87	
$\text{K}^++\text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,92	
$\text{Li}^++\text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,04	

