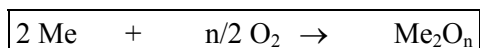


TEMA 6 : REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

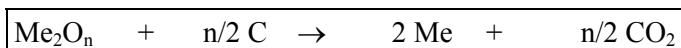
1. - CONCEPTO ELECTRÓNICO DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

Históricamente, el concepto de oxidación se utilizó para definir el proceso químico en el cual, una sustancia se combina con el oxígeno. El ejemplo más típico es la oxidación de los metales:



siendo Me cualquier metal y n la valencia (nº de oxidación) del metal combinado con el oxígeno.

El concepto de reducción se utilizó para nombrar el proceso contrario, es decir, el proceso químico donde una sustancia pierde oxígeno. El proceso de obtención de los metales a partir de sus minerales, en forma de óxidos y utilizando carbón para eliminar el oxígeno, es el ejemplo más típico:



El estudio de las estructuras electrónicas de átomos y moléculas sugiere una definición más general para los procesos de oxidación y de reducción. Cuando un metal se combina con el oxígeno, se forma un compuesto con enlace iónico ó covalente muy polar; es decir, se puede afirmar que existe una transferencia de electrones entre el metal y el oxígeno. En el proceso de reducción el metal recupera los electrones transferidos en la oxidación. Por tanto:

**UNA SUSTANCIA SE OXIDA CUANDO PIERDE ELECTRONES
UNA SUSTANCIA SE REDUCE CUANDO GANA ELECTRONES**

Por supuesto, un átomo siempre cederá electrones a otro, de manera que UN PROCESO DE OXIDACIÓN SE DA SIMULTÁNEAMENTE CON OTRO DE REDUCCIÓN. El proceso global se denomina reacción red-ox. Así, en la primera reacción el metal se oxida y el oxígeno se reduce. En la segunda el metal se reduce y el carbono se oxida.

2. - NÚMERO DE OXIDACIÓN Y AJUSTE DE REACCIONES RED-OX

El número de oxidación está relacionado con la valencia del átomo en los compuestos: es el número de electrones que intervienen en el enlace, con signo - para el átomo de mayor electronegatividad en el enlace y con signo + para el de menor electronegatividad. En caso de valencias iónicas el número de oxidación coincide con la valencia iónica.

**EL NÚMERO DE OXIDACIÓN DE UN ÁTOMO AUMENTA CUANDO SE OXIDA Y
DISMINUYE CUANDO SE REDUCE**

EL NÚMERO DE OXIDACIÓN NO ES LA VALENCIA: En la molécula de cloro cada átomo comparte un electrón (valencia 1), pero como la electronegatividad es la misma, los electrones del enlace no están desplazados hacia ningún átomo en especial y el número de oxidación asignado a cada átomo de cloro en la molécula es cero. Esta diferencia se observa con mayor detalle en los compuestos orgánicos: la valencia del carbono es cuatro. El número de oxidación puede variar desde -4 (CH₄) hasta +4 (CCl₄).

Para comprobar que una reacción química es un proceso red-ox, sólo habrá que verificar el cambio del número de oxidación de, al menos, dos de los átomos presentes (uno se habrá oxidado y otro se habrá reducido). La asignación de números de oxidación es fácil si se tiene en cuenta que:

- **La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una molécula es cero.**
- **El número de oxidación de las sustancias simples es CERO (evidente).**
- **Algunos átomos presentan SIEMPRE, EN LOS COMPUESTOS, el mismo estado de oxidación:**
 - **el átomo de oxígeno: -2 (excepto en peróxidos que es -1).**
 - **Los halógenos en compuestos sin oxígeno: -1 .**
 - **el átomo de hidrógeno con no metales: $+1$ (en hidruros en -1).**
 - **metales de grupos I, II y III : $+1$ $+2$ $+3$ respectivamente.**
- **En los compuestos orgánicos cada átomo de carbono se analiza por separado (el enlace entre un carbono y otro carbono tiene asignado número de oxidación cero).**

© E1. Señala el número de oxidación de cada elemento en las siguientes sustancias o iones:

Cloruro de potasio	Hierro	Ión sulfato
Ácido nítrico	Etanol	Dióxido de carbono
hipoyodito de plata	Propanona	Ión permanganato
Dicromato de cinc	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Al_2(CrO_3)_3$
$Ag(NH_3)^+$	$CH_3CHClCH_2CHO$	ClO_2^-

Aunque el proceso red-ox supone la ganancia o pérdida de electrones por parte de átomos, estos átomos forman parte de sustancias (simples o compuestas) y se habla de SUSTANCIAS OXIDANTES ó SUSTANCIAS REDUCTORAS:

SUSTANCIA OXIDANTE: La sustancia que provoca la oxidación de otra. Debe contener, por tanto, el átomo que se reduce (se dice que la sustancia se reduce).

SUSTANCIA REDUCTORA: La sustancia que provoca la reducción de otra. Debe contener, por tanto, el átomo que se oxida (se dice que la sustancia se oxida).

Las sustancias que tengan átomos con número de oxidación alto (positivo), por ejemplo, los iones permanganato, dicromato, perclorato, etc. serán buenas SUSTANCIAS OXIDANTES (ya que dichos átomos tenderán a reducirse con facilidad).

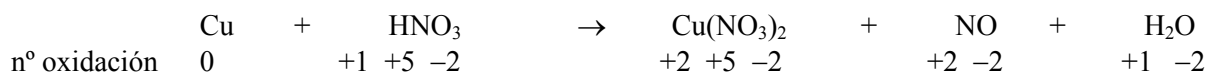
En una reacción química el número de átomos permanece constante (conservación de la masa) y este principio fundamental se aplica en el ajuste de las reacciones químicas. Si la reacción química es del tipo red-ox, debe cumplirse una restricción más: el número de electrones cedidos por los átomos que se oxidan debe ser igual al número de electrones captados por los átomos que se reducen (conservación de la carga). Por ello, el ajuste de una reacción red-ox exigirá primero el balance de cargas y posteriormente el balance de masa.

Este ajuste puede efectuarse de dos maneras: método del número de oxidación y método del ión-electrón (por supuesto habrá que comprobar primero si la reacción es red-ox).

MÉTODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN:

Una vez determinado el número de oxidación de todos los átomos que intervienen en la reacción (y comprobado que se trata de una reacción red-ox), se escriben las SEMIECUACIONES DE OXIDACIÓN

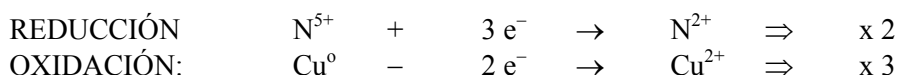
Y REDUCCIÓN DE CADA ÁTOMO y se efectúa el balance de cargas sumando electrones en los miembros correspondientes:



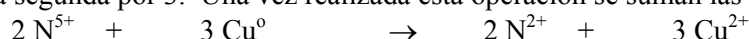
Se puede comprobar fácilmente que el cobre elemental se oxida (su número de oxidación pasa de 0 a +2) y una parte de los átomos de nitrógeno del ácido nítrico se reducen (su número de oxidación pasa de +5 a +2).

Por tanto: AGENTE REDUCTOR: El cobre metálico (a su vez se oxida).
AGENTE OXIDANTE: El ácido nítrico (a su vez se reduce).

Las semiecuaciones de reducción y de oxidación serán:



Para que el número de electrones cedidos y ganados sea el mismo, habrá que multiplicar la primera semiecuación por 2 y la segunda por 3. Una vez realizada esta operación se suman las semiecuaciones:

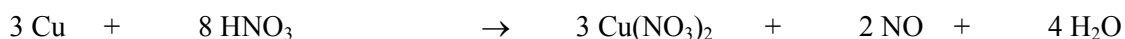


Los coeficientes obtenidos deben figurar en la ecuación química, que se quiere ajustar, PARA CUMPLIR CON LA CONSERVACIÓN DE LA CARGA. Por tanto, el primer paso del ajuste dará el resultado:



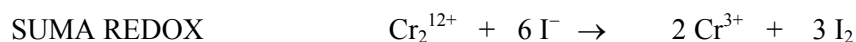
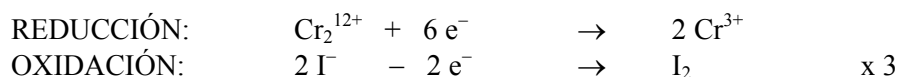
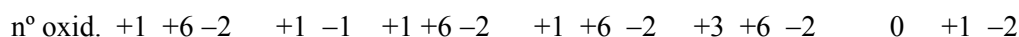
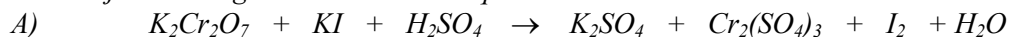
A continuación, debe ajustarse el número de átomos restante (por tanteo simple). Los coeficientes obtenidos pueden aumentarse (serían átomos que no se oxidan o reducen pero están presentes en el sistema), pero nunca pueden ser menores (esos números son necesarios para el balance de cargas).

En este caso serán necesarias 8 moléculas de ácido nítrico (dos de ellas sufren la reducción y seis permanecen en disolución como nitrato). El resultado global será:



IMPORTANTE: En este método las sustancias elementales diatómicas, los peróxidos y los compuestos Di- se representan en las semiecuaciones con sus fórmulas respectivas X_2 y O_2^{2-}

☺ E2. Ajusta las siguientes ecuaciones químicas:



AJUSTE BALANCE CARGAS:



AJUSTE BALANCE MASA:



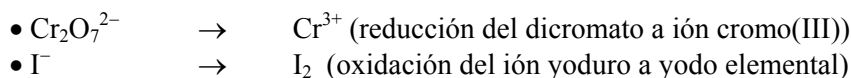
B) *PERMANGANATO DE POTASIO + SULFATO DE HIERRO(II) + ÁCIDO SULFÚRICO → SULFATO DE MANGANESO(II) + SULFATO DE HIERRO(III) + AGUA*

MÉTODO DEL IÓN ELECTRÓN

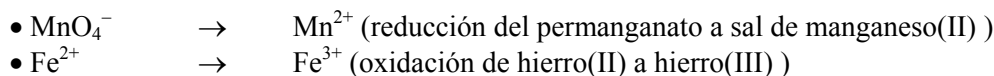
El método anterior permite ajustar reacciones red-ox y señalar las sustancias reductoras y oxidantes, pero no ofrece una información acerca de las sustancias claves en la reacción: ¿que sustancias son imprescindibles para que ésta ocurra? ¿es necesario el medio ácido?, etc.

Esta otra información se puede obtener por el método de ajuste del ión electrón: una vez comprobado que es una reacción red-ox (por la variación del número de oxidación), **se escriben las semiecuaciones de oxidación y reducción pero con los iones o moléculas completas** (no sólo con el átomo como en el método anterior). Los iones presentes en estas semiecuaciones determinan la reacción que se va a producir.

Así, en el caso del ejercicio E2-A las semiecuaciones son:

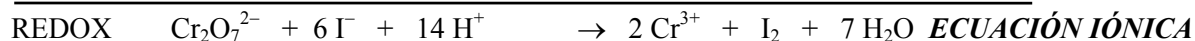


En el caso del ejercicio E2-B:



En estas semiecuaciones se realiza primero el balance de materia (el oxígeno se ajusta sumando moléculas de agua en el miembro necesario; el hidrógeno se ajusta sumando iones H^+). Una vez ajustada la masa, se ajusta la carga sumando los electrones necesarios.

Así en el caso E2-A:



Esta ecuación iónica es la verdadera reacción química: **el dicromato oxida al yoduro en medio ácido**. El resto de iones presentes son meros acompañantes y no intervienen para nada en la reacción, es decir, si no se dispone de dicromato de potasio se puede utilizar, con el mismo fin, el dicromato de sodio. Claro que, mientras menos iones existan menos serán los subproductos obtenidos.

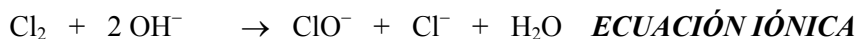
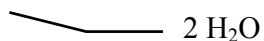
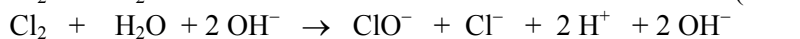
Sólo queda, para terminar el ajuste, llevar los coeficientes obtenidos a la ECUACIÓN MOLECULAR y proceder a ajustar el resto de átomos presentes.

Si al sumar las semiecuaciones y obtener la ECUACIÓN IÓNICA, se tienen iones H^+ en el segundo miembro, significa que la reacción transcurre en medio básico (sumando iones OH^- en ambos miembros, los iones H^+ del segundo miembro forman moléculas de agua).

EJERCICIOS RESUELTOS

☺ E3. Se hace burbujear cloro gas por una disolución de hidróxido de sodio formándose hipoclorito sódico, cloruro sódico y agua. Escribe y ajusta la ecuación iónica y la ecuación molecular.

En los reactivos se tiene Cl_2 (nº oxidación cero) y en los productos ClO^- (cloro con número de oxidación +1) y Cl^- (nº de oxidación -1). El resto de átomos presentes no varía su estado de oxidación. Es decir, en este caso, una misma sustancia (gas cloro) se oxida y se reduce a la vez. Las semiecuaciones iónicas (una vez ajustadas de masa y carga) serán:



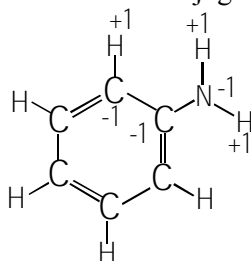
La base utilizada ha sido el hidróxido sódico, por lo que los aniones del segundo miembro de la ecuación formarán compuestos de sodio en la ECUACIÓN MOLECULAR:



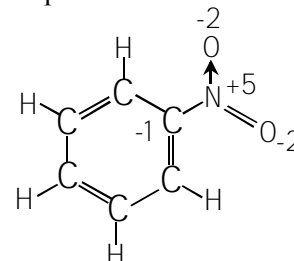
☺ E4. a) La anilina, o fenilamina, sirve para teñir telas. Se puede obtener mediante la reducción del nitrobenzeno con hierro metálico en ácido clorhídrico. Asigna los números de oxidación en los compuestos orgánicos y escribe y ajusta la reacción (tenga en cuenta que como producto adicional se forma cloruro de hierro(III))

b) La oxidación de los alcoholes con permanganato potásico puede dar lugar a las sales de potasio de los ácidos carboxílicos correspondientes, formándose también óxido de manganeso(IV). Escribe y ajusta la reacción entre el permanganato potásico y el 1-butanol.

A) El número de oxidación de los átomos de carbono se analiza en cada carbono por separado. Pero el grupo benceno es una estructura con tres dobles enlaces conjugados, por lo que forma una estructura RESONANTE MUY ESTABLE con una nube de electrones π ; por ello, todos los átomos de carbono en el benceno (y derivados) presentan el mismo número de oxidación: -1.

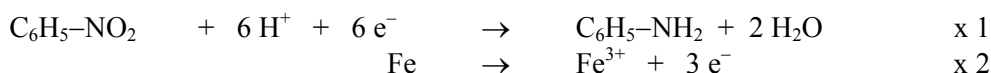


ANILINA



NITROBENCENO

Las semiecuaciones serán:



Entre la molaridad y la normalidad red-ox existe la relación: $N = M \cdot n^{\circ} e^{-}$

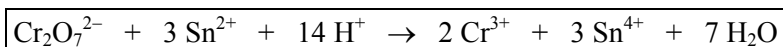
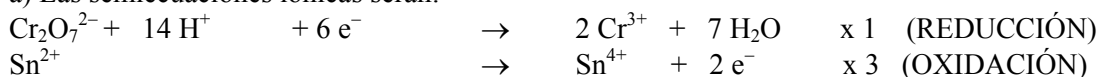
EJERCICIOS RESUELTOS

© E6 Sabiendo que la reacción del dicromato de potasio con cloruro de estaño(II), en presencia de ácido clorhídrico, conduce a la obtención de cloruro de estaño(IV) y cloruro de cromo(III):

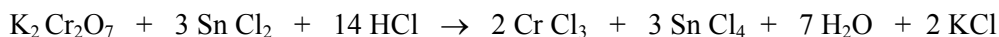
a) Ajusta la ecuación molecular de oxidación reducción.

b) Calcula la molaridad de la disolución de dicromato de potasio, sabiendo que 60 ml de la misma han necesitado 45 ml de una disolución de cloruro estaño(II) 0,1 N para reaccionar completamente.

a) Las semiecuaciones iónicas serán:



La ecuación molecular dependerá de los compuestos utilizados: los iones cloruros presentes en los reactivos (en el ácido clorhídrico y en el cloruro de estaño(II)) formarán compuestos con los iones formados de cromo(III) y estaño(IV). Los iones potasio formarán compuestos con los únicos aniones existentes en los productos: los cloruros; por tanto, hay un producto complementario más, el cloruro de potasio.



b) Debe cumplirse que n° equiv. oxidante = n° equiv. reductor, en este caso los dos están disueltos (se entiende que la normalidad que aparece en el dato es red-ox) y por lo tanto:

$$\boxed{N_{\text{OX}} \cdot V_{\text{OX}} = N_{\text{RED}} \cdot V_{\text{RED}}}$$

sustituyendo datos se obtiene $N_{\text{OX}} = 0,075 \text{ EQUIV.RE-DOX/LITRO}$

$$M = N_{\text{OX}} / n^{\circ} e^{-} = 0,075 / 6 = 0,0125 \text{ M}$$

© E7. Se desea determinar la cantidad de cromo que se encuentra en una muestra de 0,55 g de acero. Para ello, todo el cromo contenido en el acero se transforma en dicromato sódico, que se hace reaccionar con una disolución de sulfato de hierro(II) según la ecuación:

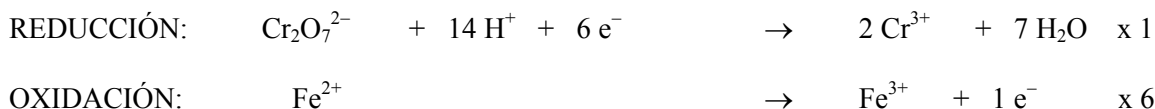
DICROMATO SÓDICO + ÁCIDO SULFÚRICO + SULFATO DE HIERRO(II) → SULFATO SÓDICO + SULFATO DE HIERRO(III) + SULFATO DE CROMO(III) + AGUA

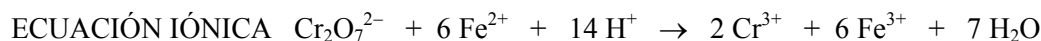
a) Escribe y ajusta, por el método del ión electrón, la ecuación red-ox.

b) Calcula los gramos de sulfato de hierro(II) heptahidrato (siete moléculas de agua) que se necesitan para preparar 100 cc de la disolución de sulfato de hierro(II) 0,5 N.

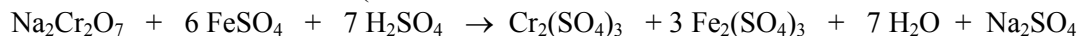
c) En la valoración del dicromato se consumen 42 cc de sulfato de hierro(II) 0,5 N. ¿Qué porcentaje de cromo contiene la muestra?.

a) Las semiecuaciones iónicas (con balance de masa y de carga incluidos) son:





ECUACIÓN MOLECULAR (CON ÚLTIMO AJUSTE DE IONES COMPLEMENTARIOS):



b) La sal de hierro(II) que se va a utilizar es el $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (MM = 277,8 g/mol)

nº equiv. red-ox en 100 cc de disolución 0,5 N = $0,5 \times 0,1 = 0,05$ equiv.red-ox

para el par $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ (nº e^- transferidos = 1) debe cumplirse que:

$$\text{nº moles Fe}^{2+} = \text{nº equiv.} / \text{nº } e^- = 0,05 / 1 = 0,05 \text{ moles Fe}^{2+}$$

$$0,05 \text{ mol Fe}^{2+} \times \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} \times \frac{277,8 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = 13,89 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$$

c) Se consumen $0,042 \times 0,5$ equivalentes de $\text{FeSO}_4 = 0,021$ equiv. Fe^{2+}

En la reacción se cumple que $0,021$ equiv. $\text{Fe}^{2+} = 0,021$ equiv. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por lo que:

$$0,021 \text{ equiv Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \text{ equiv Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \frac{104 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,364 \text{ g Cr}$$

Por lo que el porcentaje de cromo en el acero será:

$$100 \text{ g acero} \times \frac{0,364 \text{ g cromo}}{0,55 \text{ g acero}} = 66,2\%$$

RECUERDA:

$$\text{nº equiv} = \text{nº moles} \times \text{nº } e^-$$

4. - PILAS QUÍMICAS. POTENCIALES DE REDUCCIÓN. ECUACIÓN DE NERNST.

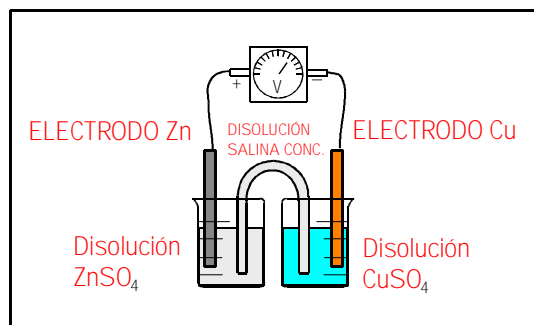
Una reacción red-ox supone la transferencia de electrones entre una especie que se oxida y otra que se reduce de manera que:

ESPECIE OXIDANTE: FORMA OXIDADA + $n e^- \rightarrow$ FORMA REDUCIDA (PAR DE FORMAS)

ESPECIE REDUCTORA: FORMA REDUCIDA \rightarrow FORMA OXIDADA + $m e^-$ (OTRO PAR)

(en la reacción global red-ox $n = m$)

Por tanto, si se efectúa de manera controlada la reacción red-ox se convierte en una fuente de energía eléctrica. Este es el fundamento de las **PILAS QUÍMICAS**. La pila química más simple es la llamada Pila Daniell:

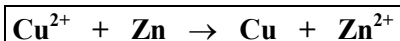


El vaso de la derecha contiene una disolución de sulfato de cobre(II) y un electrodo de cobre metal. El vaso de la izquierda contiene una disolución de sulfato de cinc(II) y un electrodo de cinc metal.

El tubo en U que comunica ambos vasos contiene una disolución concentrada de una sal (nitrato de potasio, por ejemplo).

Cuando los dos electrodos metálicos se conectan con un hilo conductor, tiene lugar la reducción del catión Cu^{2+} de la disolución para formar cobre metal que se deposita en el electrodo. Para ello debe producirse una oxidación: el cinc metálico del vaso de la izquierda se oxida pasando a Zn^{2+} (la barra de cinc se disuelve). Como consecuencia de la reacción red-ox, se establece una corriente electrónica entre el electrodo de cinc y el de cobre, en otras palabras: entre ambos electrodos existe una diferencia de potencial, que se puede medir con un voltímetro.

¿Cuál es la finalidad del puente salino formado por el tubo en U y la disolución que contiene?. Al oxidarse el cinc y pasar a la disolución, el vaso de la izquierda tendría un exceso de carga positiva (el de la derecha tendría exceso de carga negativa). Estos excesos impedirían que la reacción prosiguiese. La neutralidad vuelve a recuperarse si iones sulfato del vaso de la derecha (con exceso de carga negativa) pasan al vaso de la izquierda (exceso de carga positiva). Así, la diferencia de cargas entre los dos vasos, cuando se produce la oxidación del cinc y la reducción del cobre, provoca la migración de iones sulfato a través del puente salino recobrando la neutralidad y la reacción prosigue:



Otra finalidad del puente salino es separar los iones Cu^{2+} del cinc metal ya que, de estar en contacto, la reacción tendría lugar en la superficie del electrodo de cinc, impidiendo la corriente eléctrica a través del circuito exterior (CORTOCIRCUITO INTERNO).

En esta pila el polo POSITIVO es el sistema formado por el par $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$, lugar donde se efectúa la REDUCCIÓN y llamado CÁTODO. El polo negativo está formado por el par $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$, lugar donde se efectúa la OXIDACIÓN y llamado ÁNODO.

Experimentalmente se comprueba que la diferencia de potencial, fuerza electromotriz (fem), depende de las concentraciones de las especies disueltas y de la temperatura de trabajo. Puede ocurrir que, con ciertas concentraciones, la reacción espontánea no sea la reducción del ion cobre(II) sino la contraria. Por ello, las fem de estas pilas se determinan a concentración 1 M y 25 °C (condiciones estándar).

Si se asigna un potencial estándar cero a un electrodo formado por un determinado par, se puede asignar al otro par el potencial señalado por el voltímetro. Este es el llamado POTENCIAL NORMAL DE REDUCCIÓN para el par FORMA OXIDADA / FORMA REDUCIDA.

Es posible disponer de electrodos donde una de las formas sea gaseosa, por ejemplo el electrodo de hidrógeno, formado por una disolución ácida (iones H_3O^+) y un electrodo de platino por el que se hace circular una corriente de hidrógeno gas que se hace burbujear en la disolución.

EL POTENCIAL NORMAL DE REDUCCIÓN CERO SE ASIGNA AL PAR H^+ / H_2 CUANDO LA CONCENTRACIÓN DE IONES H^+ (H_3O^+) ES 1 M Y CUANDO LA PRESIÓN DEL GAS HIDRÓGENO INYECTADO POR EL ELECTRODO ES 1 ATM

En la práctica se utilizan electrodos comerciales de referencia, debido a la dificultad de preparar este electrodo normal de hidrógeno. Uno de ellos es el llamado ELECTRODO NORMAL DE CALOMELANOS (formado por mercurio, una papilla de cloruro de mercurio(I) y disolución de cloruro de potasio con determinada concentración). Este electrodo normal de calomelanos tiene un potencial normal de reducción (respecto al electrodo de hidrógeno) de +0,28 v.

De esta manera, se han construido pilas con muchos pares FORMA OXIDADA/FORMA REDUCIDA y el electrodo de referencia. La fem de la pila (a 25 °C y concentración 1 M o presión, en caso de electrodo gaseoso, de 1 atm) permite asignar POTENCIALES NORMALES O STANDAR (E^0) a cada par, los cuales están perfectamente tabulados.

POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN A 25 ° C - voltios -

PAR	E^0	PAR	E^0	PAR	E^0
Li^+ / Li	-3,045	$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,277	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \text{ Pt}$	0,770
K^+ / K	-2,925	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,250	Ag^+ / Ag	0,799
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2,866	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,136	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	0,854
Na^+ / Na	-2,714	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,126	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	1,497
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,363	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	-0,037	Au^+ / Au	1,691
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,662	$\text{H}^+ / \text{H}_2 \text{ (Pt)}$	0,000	$\text{Pb}^{4+} / \text{Pb}^{2+} \text{ Pt}$	1,693
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,763	Normal camel	0,280	$\text{F}^- / \text{F}_2 \text{ (Pt)}$	2,865
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,440	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,337		
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0,403	Cu^+ / Cu	0,520		

Se puede construir una pila (es decir realizar una reacción red-ox espontánea) con dos pares cualesquiera: **EL PAR DE MAYOR POTENCIAL DE REDUCCIÓN SERÁ EL QUE SE REDUZCA DE FORMA ESPONTÁNEA**, y constituirá el CÁTODO (lugar donde tiene lugar la reducción) de la pila o polo positivo. El de menor potencial de reducción será el que se oxide y constituirá el ÁNODO de la pila.

EN UNA PILA QUÍMICA SE PRODUCE UNA REACCIÓN RED-OX DE FORMA ESPONTÁNEA POR LO QUE ΔG^0 (VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS) DEBE SER MENOR QUE CERO

El potencial de reducción para concentraciones distintas a la unidad (o presiones en caso de gases) puede determinarse mediante la ecuación (válida a 25 °C):

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{\text{Actividad forma oxidada}^{\text{COEF. AJUSTE}}}{\text{Actividad forma reducida}^{\text{COEF. AJUSTE}}}$$

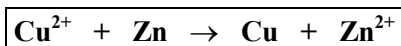
donde n es el número de electrones transferidos entre la especie oxidada y la reducida. La actividad es un factor que en caso de disoluciones coincide con la CONCENTRACIÓN, en caso de gases con la PRESIÓN PARCIAL DEL GAS y en caso de sólidos vale 1.

Una vez determinado el potencial de los dos pares implicados en una pila, se reducirá, es decir formará el cátodo de la pila, el de MAYOR POTENCIAL DE REDUCCIÓN. La diferencia de potencial de la pila será

$$E_{\text{PILA}} = E_{\text{CÁTODO}} - E_{\text{ÁNODO}}$$

donde $E_{\text{CÁTODO}}$ y $E_{\text{ÁNODO}}$ se determinan por la expresión anterior (ecuación de Nernst aplicada a un sólo electrodo), **AJUSTANDO LAS SEMIECUACIONES IÓNICAS RED-OX DE FORMA QUE EL NÚMERO DE ELECTRONES SEA EL MISMO PARA CADA PAR.**

Aplicada dicha ecuación a la reacción que tiene lugar en la pila Daniell:

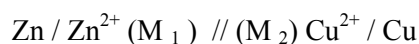


$$E_{\text{PILA}} = E_{\text{PAR COBRE}} - E_{\text{PAR CINCO}} = E_{\text{COBRE}}^{\text{O}} + \frac{0,0592}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] - E_{\text{CINCO}}^{\text{O}} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log[\text{Zn}^{2+}] =$$

$$E_{\text{PILA}}^{\text{O}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = E_{\text{PILA}}$$

Esta última expresión es la ecuación de NERNST aplicada a la pila en conjunto.

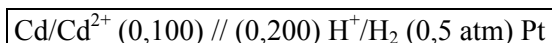
La pila se representa mediante la siguiente simbología:



ÁNODO

CÁTODO

Si se utiliza un electrodo de gas debe señalarse la presión del gas y el material que se utiliza para la inyección del gas en la disolución:



EJERCICIOS RESUELTOS

© E8. *Calcula el potencial de la pila anterior*

El potencial de cada electrodo viene dado por la expresión

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{\text{Act. forma oxid}^{\text{COEF. AJUSTE}}}{\text{Act. forma red}^{\text{COEF. AJUSTE}}}$$

DISOLUCIONES \Rightarrow ACTIVIDAD \cong CONCENTRACIÓN
GASES \Rightarrow ACTIVIDAD \cong PRESIÓN

La fem de la pila (siempre a 25 °C):

$$E_{\text{PILA}} = E_{\text{CÁTODO}} - E_{\text{ÁNODO}}$$

El potencial del ánodo será:

$$E_{\text{A}} = E_{\text{A}}^{\text{O}} + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{1} = -0,403 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,1}{1} = -0,433 \text{ v}$$

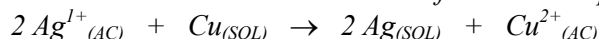
El potencial del cátodo será:

$$E_C = E_C^\circ + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = 0 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,2^2}{0,5} = -0,032 \text{ v}$$

Por lo que la fem de la pila resultante será:

$$E_{PILA} = E_{CÁTODO} - E_{ÁNODO} = -0,032 - (-0,433) = 0,401 \text{ v}$$

⊙ E9.- Una disolución 0,01 M de iones Ag^{1+} se mezcla con un volumen igual de una disolución 2 M de iones Cu^{2+} , en presencia de una varilla de cobre metálico. Justifica si será espontánea la reacción:



DATOS: Potenciales normales $Ag^{1+} / Ag = +0,80 \text{ v}$ $Cu^{2+} / Cu = +0,34 \text{ v}$

EN UNA REACCIÓN RED-OX ESPONTÁNEA SE REDUCE LA ESPECIE DE MAYOR POTENCIAL CALCULADO POR LA EXPRESIÓN:

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{Act. forma oxid^{COEF. AJUSTE}}{Act. forma red^{COEF. AJUSTE}}$$

El potencial del par Ag^{1+} / Ag para la concentración dada (0,01 M diluida en un volumen doble, es decir 0,005) será:

$$E_{PLATA} = +0,80 + \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,005^1}{1} = +0,664 \text{ v}$$

El potencial del par Cu^{2+} / Cu para la concentración dada (2 M diluida en un volumen doble, es decir 1 M) será igual al potencial normal ($\log 1 = 0$), es decir 0,34 v.

Por tanto, en esas condiciones, se produce la reducción del ión Ag^{1+} a costa de la oxidación del metal Cu.

5. - REACCIONES RED-OX Y TERMOQUÍMICA:

La reacción transcurrirá espontáneamente mientras E_{PILA} SEA MAYOR QUE CERO. A medida que transcurre la reacción $[Zn^{2+}]$ aumenta y $[Cu^{2+}]$ disminuye, por lo que la fem de la pila va disminuyendo. CUANDO SE ALCANZA EL VALOR DE CERO, PARA LA FEM DE LA PILA, la reacción inversa también tiene lugar espontáneamente, es decir se ha llegado a un estado de equilibrio químico, donde el cociente $[Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$ es precisamente la constante de equilibrio.

$$E_{PILA}^O = \frac{0,0592}{n} \cdot \log K_{EQUIL}$$

UNA MEZCLA DE ESPECIES OXIDADAS Y REDUCIDAS TIENE UN DETERMINADO POTENCIAL (QUE VENDRÁ DETERMINADO POR LA ECUACIÓN DE NERST). EL SISTEMA QUÍMICO EVOLUCIONA ESPONTANEAMENTE EN EL SENTIDO DE DISMINUIR DICHO POTENCIAL, HASTA QUE SE LLEGA AL VALOR CERO: EL SISTEMA ALCANZA LA SITUACIÓN DE EQUILIBRIO DINÁMICO

RELACIÓN ENTRE ΔG^0 y E_{PILA}

La variación de energía libre de Gibbs está relacionada con el trabajo útil máximo que se puede obtener de una reacción química. En la reacción red-ox efectuada en una pila se obtiene una fem E_{PILA} , lo que se supone obtener trabajo útil (cargas transferidas x fem). En definitiva debe haber una relación DIRECTAMENTE PROPORCIONAL entre ΔG^0 y la E_{PILA} :

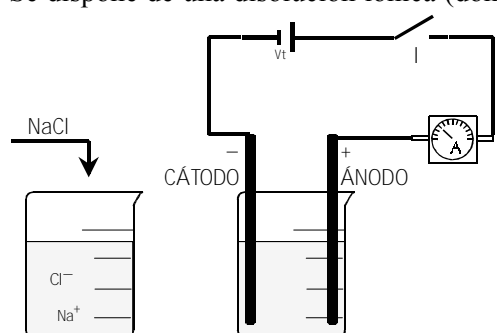
$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0_{PILA}$$

donde $n \cdot F$ es la carga transferida por mol de sustancia (n es el número de electrones transferidos por átomo y F es la carga de un mol de electrones expresada en culombios, denominado FARADAY e igual a 96.488 c aunque se usa el valor de 96.500 c).

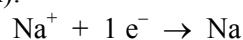
6. - ELECTRÓLISIS.

En una pila se utiliza una reacción química red-ox espontánea para obtener trabajo útil. También se puede realizar el proceso inverso, es decir si se suministra trabajo útil en forma de energía eléctrica (cargas x ddp) es posible que se produzca una reacción red-ox no espontánea. El proceso se denomina ELECTRÓLISIS.

Se dispone de una disolución iónica (donde se encuentran aniones y cationes en disolución) en la cual se sumergen dos electrodos, conectados a los polos de una pila. La reacción red-ox espontánea de la pila suministra la energía útil necesaria para que ocurra la reacción red-ox no espontánea en la cubeta donde se encuentra la disolución.



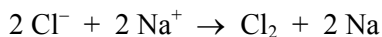
El electrodo conectado al polo negativo de la pila atrae a los iones positivos en disolución y tiene lugar la reducción del mismo, por eso se denomina CÁTODO (lugar donde se produce la reducción):



El electrodo conectado al polo positivo de la pila atrae a los iones negativos en disolución y tiene lugar la oxidación de los mismos (por ello se denomina ÁNODO):



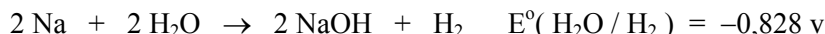
El proceso completo (ajustando el número de electrones en las dos semiecuaciones será):



EL CÁTODO ES EL LUGAR DONDE TIENE LUGAR LA REDUCCIÓN; PARA LA REACCIÓN QUE TIENE LUGAR EN LA PILA ES EL POLO POSITIVO; PARA LA REACCIÓN QUE TIENE LUGAR EN LA CUBETA ES EL ELECTRODO NEGATIVO. IGUAL OCURRE CON EL ÁNODO: EL LUGAR DONDE SE PRODUCE LA OXIDACIÓN

REACCIONES SECUNDARIAS EN LA CUBETA:

En el cátodo se produce metal sodio. El potencial de reducción del par Na^+ / Na es muy pequeño ($-2,714$ v), por lo que se produce la reacción espontánea de oxidación con el agua:



El potencial de reducción del par $E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = -0,828$ v permite asegurar que, cualquier metal que se forme en el cátodo de la cubeta electrolítica, cuyo potencial de reducción sea menor que $-0,828$ v, sufrirá una reacción secundaria espontánea de oxidación con el agua, dando lugar al hidróxido correspondiente y desprendimiento de gas hidrógeno, siendo más activos los metales de potencial de reducción más bajo.

Si el metal no reacciona con el agua puede depositarse en el cátodo, con lo que éste se cubrirá con una capa del metal correspondiente (GALVANOPLASTIA).

El cálculo de la masa de metal depositado dependerá de dos factores:

- n° de electrones necesarios para la reducción de un átomo (n)
- cantidad de carga que circula en un tiempo t ($Q = I \times t$, siendo I la intensidad de la corriente medida por el amperímetro utilizado al efecto).

Así, para que se deposite un mol de metal Me a partir de sus iones Me^{n+} será necesaria la circulación de $n \times N_A$ (n° Avogadro) electrones. Por tanto, si se realiza una electrólisis utilizando una corriente eléctrica de intensidad I durante t segundos se depositarán:

$$I \times t \text{ CULOMBIOS} \times \frac{1 \text{ ELECTRÓN}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ CULOMBIOS}} \times \frac{1 \text{ ÁTOMO}}{n \text{ ELECTRONES}} \times \frac{\text{MA GRAMOS}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ ÁTOMOS}}$$

siendo MA la masa atómica del metal (MA gramos es un átomogrammo de metal, es decir, un mol de átomos, o lo que es igual N_A átomos). El producto de la carga de un electrón en culombios y el número de Avogadro (o lo que es lo mismo, la carga de un mol de electrones expresada en culombios se denomina FARADAY y resulta ser de 96488 c). También debe recordarse que un equivalente red-ox del metal es MA / n (expresado en gramos).

De todo ello se deduce la Ley de Faraday:

$$\boxed{\text{n}^\circ \text{ equivalentes metal depositado} = \text{n}^\circ \text{ Faraday que han circulado}}$$

O lo que es igual:

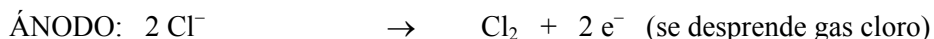
$$\frac{\text{masa en g}}{1 \text{ eq. redox}} = \frac{\text{CARGA}}{1 \text{ FARADAY}} = \frac{Q \times t}{96488} = \frac{m}{\text{MA} / n}$$

EJERCICIOS RESUELTOS

☺ E.10 Se efectúa la electrólisis del cloruro de magnesio fundido.

- Escriba los procesos electrolíticos que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.
- Calcule los gramos de Mg que se producen cuando pasan 8800 c por la célula.
- ¿Cuánto tiempo se tarda en depositar 500 mg de Mg con una corriente de 25 A?
- ¿Cuántos litros de cloro se obtendrán en el apartado c) a 1,23 atm y 27 °C?

- Al fundir el sólido iónico se tienen iones Cl^- y Mg^{2+} . Al introducir los electrodos en el líquido y conectar el circuito se produce LA REDUCCIÓN EN EL CÁTODO:



b) Un átomo de magnesio requiere para su reducción $2 e^{-}$. Un átomo gramo (1 mol de átomos) requieren 2 moles de e^{-} para su reducción, es decir $2 \times 96.500 \text{ c}$, por tanto:

$$8800 \text{ c} \times \frac{24 \text{ g Mg}}{2 \cdot 96500 \text{ c}} = 1,09 \text{ g Mg}$$

c)

$$0,500 \text{ g Mg} \times \frac{2 \cdot 96500 \text{ c}}{24 \text{ g Mg}} \times \frac{1 \text{ s}}{25 \text{ c}} = 160,8 \text{ s}$$

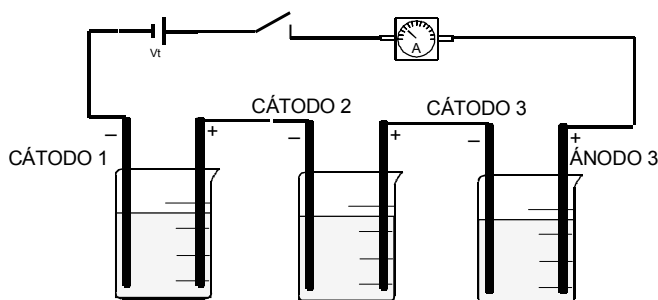
d)

$$160,8 \text{ s} \times \frac{25 \text{ c}}{1 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \cdot 96500 \text{ c}} = 0,0208 \text{ mol Cl}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad V = \frac{0,0208 \cdot 0,082 \cdot 300}{1,23} = 0,417 \text{ litros}$$

© E.11 Tres cubas electrolíticas conectadas es serie, contienen disoluciones acuosas de AgNO_3 , la primera, de $\text{Cd(NO}_3)_2$ la segunda y de Zn(OH)_2 la tercera. Cuando las tres cubas son atravesadas por la misma cantidad de corriente, justifica si serán ciertas o no las siguientes afirmaciones:

- En el cátodo se depositará la misma masa en las tres cubas.
- En las cubas segunda y tercera se depositará el doble número de equivalentes gramos que en la primera.
- En las cubas segunda y tercera se depositarán la misma cantidad de sustancia.



La disolución 1 contiene cationes Ag^{+} , la disolución 2 cationes Cd^{2+} y la disolución 3 cationes Zn^{2+} .

Resulta obvio que para una misma cantidad de carga (todas las cubas están en serie) el número de átomos depositados dependerá de la carga del catión: el paso de n electrones producirá la formación de n átomos de plata y $n/2$ átomos de cadmio y cinc.

Por ello, cuando se obtiene un mol de plata se obtiene $1/2$ mol de cadmio y $1/2$ mol de cinc. Estas cantidades se denominaron equivalentes gramos. Por definición, la misma cantidad de carga produce la formación del mismo número de equivalentes gramos (por eso se llaman equivalentes).

Resulta evidente que los tres enunciados son falsos:

SE DEPOSITAN EL MISMO NÚMERO DE EQUIVALENTES GRAMOS EN LAS TRES CUBAS

La masa obtenida de cada metal será proporcional al valor del equivalente gramo de cada uno (masa atómica / número de electrones transferidos).

6. - EJERCICIOS PROPUESTOS**ECUACIONES RED-OX: AJUSTES Y CALCULOS. VOLUMETRÍAS RED-OX**

© 1.- Identifica, razonadamente, cuál de las siguientes reacciones es de transferencia de electrones:

- $K_2CrO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaCrO_4 + 2 KCl$
- $Pb^{2+} + 2 Br^- \rightarrow PbBr_2$
- $2 ClO_2^- + 2 MnO_2 \rightarrow Cl_2 + 2 MnO_4^-$

© 2.- En ciertas condiciones, el sulfuro de hidrógeno reacciona con ácido nítrico, para producir azufre, agua y nitrógeno molecular.

- Ajusta la reacción.
- Indica los sistemas oxidante y reductor.

© 3.- Ajusta la reacción de oxidación-reducción, ponla en forma molecular e indica el oxidante, el reductor, la especie que se oxida y la especie que se reduce, cuando el sodio metal reacciona violentamente con el agua formándose iones sodio e hidrógeno molecular.

© 4.- El ión yodato reacciona con el ión yoduro en medio ácido, formando iodo molecular y agua. Iguala la reacción descrita.

© 5.- El ión Sn^{2+} es oxidado a ión Sn^{4+} en medio ácido por las disoluciones acuosas que contienen iones permanganato, pasando éste a ión Mn^{2+} .

- Escribe y ajusta la reacción de óxido-reducción que tiene lugar.
- Calcula el equivalente gramo del cloruro de estaño(II) para esta reacción.
- Calcula los gramos de cloruro de estaño(II) que habrá que disolver en agua para obtener 750 ml de disolución 0,01 M.

© 6.- El ácido clorhídrico reacciona con el cinc para formar cloruro de cinc(II) y desprendiendo hidrógeno. Si 1,3 l de una disolución 0,1 N de ácido clorhídrico reacciona con suficiente cantidad de cinc. Calcula: a) el volumen de hidrógeno obtenido a 25 °C y 0,7 atm de presión. b) el peso de cloruro de cinc obtenido. DATOS M.A. H (1) Cl (35,5) Zn (65,4)

© 7.- Cuando se hace reaccionar permanganato de potasio con ácido clorhídrico se obtiene cloro, cloruro de potasio, cloruro de manganeso(II) y agua.

- Ajusta la reacción por el método del ión electrón. ¿Cuál es el peso equivalente del oxidante y cual el del reductor?.
- Calcula el volumen de cloro medido a 20 °C y 746 mm Hg que se obtiene al hacer reaccionar 50 g de permanganato potásico con un exceso de ácido clorhídrico concentrado.

© 8.- Cuando reacciona el óxido de manganeso(IV) con el ácido clorhídrico se produce cloruro de manganeso(II), cloro y agua.

- Ajusta la ecuación molecular (basándote en el método ión-electrón).
- Calcula los gramos de óxido de manganeso(IV) necesarios para producir 20,0 l de cloro en condiciones normales de presión y temperatura.

© 9.- El ácido sulfúrico reacciona con el bromuro de potasio para dar sulfato de potasio, bromo libre, dióxido de azufre y agua. Ajusta la reacción por el método del ión electrón y calcula los litros de dióxido de azufre, medidos en condiciones normales, que se obtienen a partir de 50 g de bromuro potásico. DATOS M.A. K (39) Br (80)

- ☺ 10.- Se quieren preparar 500 ml de disolución 0,1 M de dicromato de potasio.
- Calcula la cantidad necesaria de dicromato de potasio
 - Explica detalladamente cómo se prepara y los aparatos de laboratorio necesarios.
 - Si esta disolución se utiliza para valorar una solución de Fe(II) dibuja el montaje que emplearías para hacer esta valoración.
- ☺ 11.- El dicromato potásico reacciona con el ácido yodhídrico en medio ácido sulfúrico, para dar sulfato de cromo(III), yodo, agua y sulfato potásico.
- Escribe y ajusta, por el método del ión electrón, la ecuación molecular.
 - Calcula la concentración de ácido yodhídrico, si 20 ml del mismo reaccionan exactamente con 0,49 g de dicromato de potasio. DATOS M.A. O (16) K (39) Cr (52)
- ☺ 12.- Una muestra de 700 mg de un mineral de hierro se disuelve en un exceso de ácido sulfúrico obteniéndose sulfato de hierro(II). Este sulfato se oxida a sulfato de hierro(III) haciéndole reaccionar con 50 ml de permanganato potásico 0,02 M, en presencia de ácido sulfúrico en exceso. Las otras especies resultado del proceso son: sulfato potásico, de manganeso(II) y agua.
- Ajusta la ecuación química correspondiente al proceso.
 - Calcula la normalidad de la disolución de permanganato empleada.
 - Calcula el porcentaje de hierro que contiene el mineral. DATOS: M.A. Fe (55,8)
- ☺ 13.- Se disolvieron 2,651 g de una mezcla de NaCl y CaCl₂ en agua. Seguidamente se precipitó todo el calcio añadiendo Na₂C₂O₄. La sal obtenida se valoró con una disolución 0,100 de KMnO₄.
- Escribe y ajusta las reacciones a que se hace referencia el texto.
 - Una de las reacciones es de oxidación-reducción; identifica en ella el agente oxidante, el reductor, la especie que se oxida y la que se reduce.
 - La valoración del CaC₂O₄ requirió 23,88 ml de la disolución de KMnO₄, calcula los gramos de C₂O₄²⁻ que están presentes en la sal precipitada y la masa de cada sal que hay en la muestra inicial.
- PISTAS: El Mn del MnO₄⁻ pasa a Mn²⁺ y todo el C del C₂O₄²⁻ a CO₂. DATOS: M.A. C (12,01) O (16,00) Na (23,00) K (39,10) Cl (35,45) Ca (40,08) Mn (54,94)

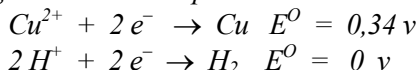
ELECTROQUÍMICA

- ☺ 14.- Describe el electrodo normal de hidrógeno. ¿Para qué sirve?
- ☺ 15.- Haz un dibujo esquemático de la pila Cu / Cu²⁺ (1 M) // Ag¹⁺ (1 M) / Ag indicando los elementos de que consta. Escribe la reacción que se produce.
- ☺ 16.- Considera los siguientes potenciales de electrodo estándar:
- $$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ v} \quad E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,34 \text{ v}$$
- ¿Qué voltaje en condiciones estándar producirá una celda electroquímica que utilice estas semireacciones?
 - Indica el electrodo que actuará como ánodo y el que actuará como cátodo.
 - Indica, cualitativamente, qué efecto producirá, sobre el potencial de la celda, un aumento de la concentración de iones Cu²⁺.
- ☺ 17- Predice si se producirá una reacción espontánea en los siguientes casos:
- Se introduce un alambre de plata en una disolución de sulfato de cinc.
 - Se utiliza una cuchara de aluminio para agitar una disolución de nitrato de hierro(II).
- DATOS $E^{\circ}(\text{Ag}^{+} / \text{Ag}) = 0,80 \text{ v}$ $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ v}$ $E^{\circ}(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,67 \text{ v}$
 $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ v}$

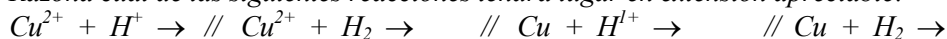
☺ 18.- Explica qué ocurre cuando en una disolución de sulfato de hierro(II) se introduce una lámina de los siguientes metales: a) Cd b) Zn c) Cu.

DATOS: $E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ v}$ $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ v}$
 $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -0,34 \text{ v}$ $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ v}$

☺ 19.- A partir de los siguientes datos de potenciales normales de reducción:



Razona cuál de las siguientes reacciones tendrá lugar en extensión apreciable:



☺ 20.- Los potenciales normales de los sistemas Ni^{2+}/Ni , Zn^{2+}/Zn y Pb^{2+}/Pb son $-0,25 \text{ v}$, $-0,76 \text{ v}$ y $+0,13 \text{ v}$ respectivamente.

- a) Indica cuál es la pila que se puede formar con ellos, que presente un mayor valor de potencial.
 b) Escribe las semireacciones que tienen lugar en el ánodo y el cátodo.

☺ 21.- Deduce si el anión nitrato se puede reducir a amoníaco con cinc o con estaño.

DATOS: $(E^{\circ} \text{ NO}_3^{-}/\text{NH}_3) (-0,13 \text{ v})$ $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} (-0,76 \text{ v})$ $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} (0,12 \text{ v})$

☺ 22.- Completa y ajusta por el método ión electrón la ecuación:

ÁCIDO SULFÚRICO + PERMANGANATO DE POTASIO + IODURO POTÁSICO \rightarrow IODO + SULFATO DE MANGANESO(II) + SULFATO DE POTASIO (ojo: hay que completar)

Sabiendo que los potenciales normales de reducción para los pares $\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$ y I_2/I^{-} son, respectivamente, $1,51 \text{ v}$ y $0,54 \text{ v}$:

- a) ¿Será espontánea la reacción indicada?. b) Calcula su constante de equilibrio. ¿Cómo afecta el pH a la constante de equilibrio?.

☺ 23.- El agua de bromo (disolución de bromo en agua) es un oxidante de uso frecuente. De los siguientes iones, indica cuáles se pueden oxidar con agua de bromo: (razona la respuesta):

a) Fe^{2+} b) Cu^{+} c) Mn^{2+}

DATOS: $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ v}$ $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = +0,15 \text{ v}$ $E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) = +1,23 \text{ v}$
 $E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^{-}) = +1,07 \text{ v}$

☺ 24.- El ácido nítrico ataca al cobre, formando nitrato de cobre (II), monóxido de nitrógeno y agua.

- a) Escribe y ajusta la reacción por el método del ión electrón.
 b) Calcula el potencial normal de la reacción y justifica la espontaneidad de la reacción en condiciones estándar.

DATOS $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ v}$ $E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}) = 0,96 \text{ v}$

☺ 25.- La electrólisis es un proceso que se emplea con frecuencia para la obtención industrial de metales.

- a) ¿Cuántos culombios de corriente eléctrica se necesitan para reducir el aluminio de un mol de sulfato de aluminio a aluminio metálico?.
 b) ¿Cuántos segundos empleará una corriente de 10 A para producir el aluminio suficiente para fabricar una lata de refresco de 35 g de masa?.

DATOS: $1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ C}$ $\text{MA Al} (27)$

☺ 26.- Se electroliza una disolución de cloruro de hierro(III) con una corriente de 5 amperios durante dos horas. Halla:

- a) masa de cloro desprendido b) masa de cloruro de hierro(III) descompuesto.

DATOS: $\text{M.A. Cl} (35,5)$ $\text{Fe} (55,8)$ // $1 \text{ FARADAY} = 96.500 \text{ C}$

© 27.- En una cuba electrolítica que contiene cloruro de cinc fundido, se hace pasar una corriente de 5 A durante 4 h.

- Indica las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- Calcula las cantidades de cloro y cinc liberadas en el proceso.

© 28.- En la electrólisis de una disolución acuosa que contiene sulfato de cinc y sulfato de cadmio, se deposita todo el cinc y el cadmio, para lo cual se hace pasar una corriente de 10 A durante 2 h obteniéndose una mezcla de ambos metales de 35,44 g. Calcula el porcentaje en peso de cinc en la mezcla metálica.

DATOS: M.A. Cd (112,4) Zn (65,4)

© 29.- Una disolución acuosa de nitrato de plata, de concentración 0,0470 mol/dm³ y que ocupa 100 cc, es electrolizada por una corriente eléctrica de 0,064 A durante 30 min entre electrodos inertes. Calcula:

- masa de plata que se habrá separado.
- la concentración residual de nitrato de plata.
- ¿qué otra u otras especies químicas se habrán separado en el mismo proceso?. ¿Habrá cambiado el pH de la disolución?.

SELECTIVIDAD LOGSE Y AUTOEVALUACIÓN

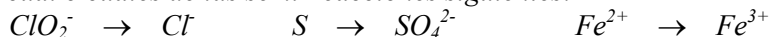
30.- Ver E11 (página 182) (Jun 98 A)

31.- Para conocer la riqueza de un mineral de hierro se toma una muestra de 2'5 g del mismo. Una vez disuelto el hierro en forma de Fe²⁺, se valora, en medio ácido sulfúrico, con una disolución de K₂Cr₂O₇ con lo que se consigue oxidar el Fe(II) a Fe(III), reduciéndose el dicromato a Cr(III).

- Ajusta la reacción iónica por el método del ion electrón.
- Si en la valoración se han gastado 32 ml de disolución 1 N de dicromato de potasio, determina el porcentaje en hierro que hay en la muestra. (SOL. 71%) (Sep 98 B)

32.- a) Define el concepto electrónico de oxidación y reducción.

b) Indica cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes:



corresponden a una oxidación y cuál o cuáles a una reducción.

c) Indica la variación del número de oxidación del cloro, hierro y azufre. (Jun 99 A)

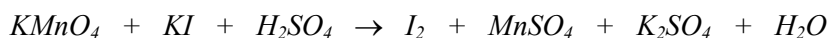
33.- a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0'1 M de cloruro de oro(III)? (SOL. 0'3 F)

b) ¿Qué volumen de cloro, medido a la presión de 740 mm de mercurio y 25 °C, se desprenderá en el ánodo?. DATOS: valores de F y R (SOL. 3'76 l) (Jun 99 B)

34.- El estaño metálico, en presencia de ácido clorhídrico, es oxidado por el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) a cloruro de estaño (IV) reduciéndose el dicromato a Cr (III).

- Ajusta, por el método del ion electrón, la ecuación molecular completa.
- Calcula la riqueza en estaño de una aleación si un gramo de la misma una vez disuelta se valora, en medio ácido clorhídrico, con dicromato de potasio 0'1 M, gastándose 25 mL del mismo. (Sep 99 A)

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



- Ajusta la reacción por el método del ion electrón.

- b) *Calcula los litros de disolución 2 M de permanganato de potasio necesarios para obtener 1 kg de yodo.*
Datos: masas atómicas (Jun 00 A)

36.- *Para determinar la concentración de yoduro en una disolución se hace reaccionar éste con permanganato de potasio en medio ácido, obteniéndose como productos Mn^{2+} y yodo.*

- a) *Escribe la ecuación iónica correspondiente al proceso y una ecuación molecular.*
 b) *En la valoración de 20 ml de disolución de yoduro se consumen 18 cc de disolución de permanganato 0,5 M. ¿Cuál es la concentración del yoduro?. (SOL. 2'25 M)*

37. *El permanganato (gran poder oxidante debido al alto estado de oxidación del Mn, que tenderá a reducirse) oxida al peróxido de hidrógeno desprendiendo gas oxígeno y reduciéndose a sal de manganeso(II).*

- a) *Escribe y ajusta la ecuación red-ox iónica.*
 b) *Escribe y ajusta una ecuación molecular correspondiente a dicho proceso.*
 c) *Con objeto de determinar la riqueza de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) se valoran 10 cc de ésta con una disolución 0,5 M de permanganato de potasio gastándose 12,6 cc de esta disolución. La densidad a la temperatura de trabajo (20 °C) del agua oxigenada utilizada es de 1,072 g/cc. Determina la riqueza del agua oxigenada expresada en % en peso. (SOL: 5%)*
 d) *El peróxido de hidrógeno se descompone por acción de la luz en agua y oxígeno. Determinar el volumen de oxígeno (medido en C.N.) que se obtiene por descomposición de 1 litro de agua oxigenada al 3% en peso. Supón la densidad de esta disolución igual a 1 g/cc. (SOL: 9'9 l)*

7.- ACTIVIDAD PRÁCTICA: VOLUMETRÍAS RED-OX

FUNDAMENTOS Y REALIZACIÓN PRÁCTICA

Las sales ferrosas se oxidan con mucha facilidad en contacto del aire, por lo cual las disoluciones de sulfato ferroso siempre tienen cierta cantidad de sal férrica. Igual ocurre con el sulfato de hierro(II) sólido, de hecho el fenómeno es visible a simple vista: la sal ferrosa es verde mientras que la férrica es amarilla.

El objetivo de esta práctica es determinar la cantidad de sal ferrosa / sal férrica presente en cierta cantidad de sal sólida. Para ello se analizará la reacción de oxidación del catión hierro(II) mediante la reducción del permanganato en medio ácido.

ACTIVIDAD PREVIA: En medio ácido el permanganato se reduce a sal manganesa, $Mn(II)$, mientras que si el medio no es ácido se reduce a dióxido de manganeso (sólido insoluble en agua). Puedes comprobarlo fácilmente: prepara dos vasos de precipitados con agua hasta la mitad y añade un poco de disolución de permanganato de potasio a cada uno. En uno de los vasos echa un poco de ácido sulfúrico concentrado (con mucho cuidado). La reducción del MnO_4^- se consigue añadiendo una disolución de peróxido de hidrógeno (el agua oxigenada del botiquín sirve perfectamente para ello). Añade agua oxigenada a los dos vasos y observa el resultado

- 1.- *Escribe las ecuaciones correspondientes a los procesos de reducción y oxidación que se han producido en la actividad anterior y ajústalas por el método ión electrón.*

2.- La oxidación del peróxido de hidrógeno conduce al desprendimiento de oxígeno y formación de agua. La reducción del mismo compuesto sólo lleva a la formación de agua. Escribe las ecuaciones correspondientes a estos procesos. ¿Cuándo ocurrirá un proceso u otro?.

- **PREPARACIÓN DISOLUCIÓN PROBLEMA:** Se disuelven 5 g de sulfato de hierro(II) hasta completar 250 cc de disolución. Se echan 50 cc de esta disolución en un erlenmeyer y se acidula fuertemente con sulfúrico (con mucha precaución). Para facilitar la reacción puede ser necesario calentar esta disolución hasta unos 50 °C antes de proceder a la valoración
- **PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE KMnO_4 :** Haz los cálculos oportunos y prepara 500 cc de disolución 0'02 M. El permanganato de potasio es una sal muy oxidante con gran poder de reacción, por ello las disoluciones se deterioran con rapidez y hay que prepararlas en el momento del uso. De hecho, incluso la disolución preparada en el acto no tiene exactamente la molaridad teórica planteada, por lo que hay que valorar la disolución preparada con otra disolución de una sustancia PATRÓN (en este caso se valora con disolución de oxalato de sodio). De esta forma se determina la molaridad real de la disolución preparada. El cociente $M_{\text{REAL}} / M_{\text{TEÓRICA}}$ se denomina factor y debe tenerse en cuenta en los cálculos que se efectúen.

(NOTA: esta actividad no tiene como finalidad la obtención de un buen resultado cuantitativo, por lo que, para simplificar, supondremos un factor 1 para la disolución preparada)

- **VALORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE SULFATO FERROSO:** Enrasa una bureta con la disolución de permanganato y abre la llave dejando gotear despacio la disolución sobre el matraz que contiene la disolución ferrosa. Al principio el permanganato se decolora lentamente pero las sales manganosas que se forman catalizan el proceso y aceleran la decoloración. Una gota en exceso produce un color rosado permanente, señal de que todo el hierro(II) presente ha sido oxidado a hierro(III).

3.- Escribe las semiecuaciones de oxidación y reducción de este proceso y ajusta la ecuación iónica del mismo. Escribe la ecuación molecular correspondiente y haz los cálculos oportunos para determinar la masa de catión hierro(II) presente en la muestra inicial.

- **DETERMINACIÓN DE LA SAL FÉRRICA:** Si te has fijado en el color que presenta el sulfato de hierro(II) observarás tonalidades amarillas, lo que pone de manifiesto la presencia de hierro(III) en la muestra. Para determinar el contenido de hierro(III) se va a proceder de la misma manera que antes, pero antes habrá que reducir el hierro(III) presente. Echa en un erlenmeyer 50 cc de disolución problema, acidula de nuevo, añade 1 g de zinc en polvo y calienta la disolución. De esta forma, todo el hierro(III) presente habrá pasado a hierro(II). Puedes comprobarlo echando una gota de la disolución sobre una disolución de sulfocianuro de potasio, ya que el hierro(III) forma con el SCN^- un complejo de intenso color rojo. Una vez verificado, valora la disolución con el permanganato y calcula la masa total de hierro presente en la muestra. La diferencia entre los dos valores obtenidos te dará la masa del hierro(III) presente.

EQUIVALENTE RED-OX

Como se ha visto en otra actividad práctica, las valoraciones se utilizaban antes del uso del concepto de mol, por lo que los cálculos no se hacían en base a las ecuaciones químicas. En lugar de eso, se utilizaba el concepto de equivalente, esto es, la masa de una sustancia que reacciona con una masa determinada de otra. De hecho, el cálculo es tan simple que muchos químicos continúan haciendo uso de este concepto.

4.- *Escribe el proceso de oxidación del hierro(II) a hierro(III) por medio del permanganato, según sea el medio ácido o no (recuerda la actividad previa realizada). Ajusta las ecuaciones correspondientes.*

- a) *¿Qué masa de permanganato se necesita para oxidar un mol de hierro(II)?.*
- b) *¿Depende esta masa del estado final del permanganato?.*

El uso del equivalente químico determinó la forma de expresar la concentración de una disolución, para ello se utilizaba la relación equivalentes de la sustancia por litro de disolución. Esta manera de expresar una concentración se denomina NORMALIDAD.

En realidad el concepto de equivalente no es necesario. Basta tener presente el fundamento de una reacción red - ox, es decir, la transferencia de electrones entre unas especies y otras. Así, para la oxidación de un mol de iones Fe^{2+} es necesaria la transferencia de 1 mol de electrones. Cuando un mol de la especie MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} se transfieren 5 moles de electrones. Si la especie MnO_4^- se reduce a dióxido de manganeso se transfieren 3 moles de electrones.

El uso de factores de conversión adecuados permite realizar los cálculos de una manera simple y elegante:

- *¿Qué masa de hierro(II) hay en una disolución que precisa 24 cc de KMnO_4 0'02M para su valoración en medio ácido?*

$$24 \text{ cc disol.} \times \frac{0'02 \text{ moles MnO}_4^-}{1000 \text{ cc disol.}} \times \frac{5 \text{ moles e}^-}{1 \text{ mol MnO}_4^-} \times \frac{1 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol e}^-} \times \frac{55'85 \text{ g Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 0'134 \text{ g Fe}^{2+}$$

5.- *Explica cada uno de los factores de conversión utilizados en el cálculo anterior. ¿Cuál sería la diferencia si no se utiliza un medio ácido?.*