

## **9.- REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION.**

<b>9.1.- <u>Concepto de oxidación - reducción.</u></b> .....	<b>232</b>
<b>9.2.- <u>Índice o número de oxidación.</u></b> .....	<b>233</b>
<b>9.3.- <u>Concepto de semirreacción.</u></b> .....	<b>236</b>
<b>9.4.- <u>Ajuste de reacciones Redox.</u></b> .....	<b>238</b>
9.4.1.- En medio ácido o neutro. ....	238
9.4.2.- En medio básico. ....	239
<b>9.5.- <u>Electrólisis. Ley de Faraday.</u></b> .....	<b>241</b>
<b>9.6.- <u>Potenciales de electrodo. Pares oxidación - reducción.</u></b> .....	<b>243</b>
<b>9.7.- <u>La ecuación de Nerst.</u></b> .....	<b>247</b>
<b>9.8.- <u>Valoraciones Redox.</u></b> .....	<b>249</b>
<b>9.9.- <u>Problemas y cuestiones.</u></b> .....	<b>250</b>

## 9.1.- Concepto de oxidación - reducción.

En este tema vamos a estudiar un tipo de reacciones denominadas de oxidación – reducción, que son muy importantes para nuestra vida cotidiana. La energía que necesitamos para realizar cualquier actividad, la obtenemos fundamentalmente de procesos de oxidación–reducción, como el metabolismo de los alimentos, la respiración celular, etc. Además, son responsables de procesos tan dispares como la corrosión de los metales, el oscurecimiento de una manzana cortada, la acción de los conservantes alimenticios, la combustión, el blanqueado de las lejías, ...



Hoy en día, las reacciones de oxidación–reducción se utilizan en infinidad de procesos, especialmente en el campo de la industria, por ejemplo, en la generación de energía eléctrica (pilas electroquímicas), o el proceso inverso, es decir, a través de la electricidad, provocar reacciones químicas que no son espontáneas, de gran utilidad para la obtención de metales y otras sustancias de gran interés social (electrólisis). También son de gran utilidad para la labor policial, ya que una reacción de este tipo, entre el ión dicromato y el alcohol etílico, es la que permite determinar con gran precisión el grado de alcoholemia de conductores.

Las reacciones de oxidación – reducción, también llamadas REDOX, presentan un cierto paralelismo con las reacciones ácido – base, ya que ambas se llaman reacciones de transferencia. Mientras que en las ácido – base se transfieren protones del ácido a la base, en las redox, se produce una transferencia de electrones del reductor al oxidante. Por ejemplo:



en la que existe una transferencia de electrones del Zn (que pierde 2 electrones) al  $\text{Cu}^{+2}$  (que los gana).

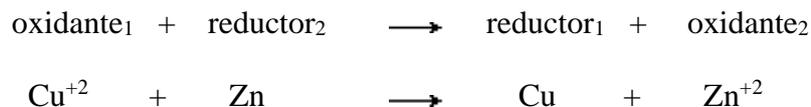
Las reacciones redox son muy fáciles de identificar cuando tienen lugar entre iones o compuestos iónicos, ya que es sencillo ver entre que especies tiene lugar la transferencia de electrones; pero, cuando tiene lugar entre sustancias covalentes, no es tan obvio reconocerlas, por ejemplo:



podríamos decir que el C se ha oxidado porque ha incorporado oxígeno transformándose en la molécula de  $\text{CO}_2$  y, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reduce porque lo pierde, obteniéndose hierro metálico. Este concepto de oxidación – reducción, debido a Lavoisier, ha quedado desfasado, ya que hay reacciones redox en las que el oxígeno ni siquiera interviene.

Según el concepto actual: Una sustancia se oxida cuando pierde electrones, que cede a otra sustancia que es la que se reduce, luego la oxidación es una pérdida de electrones y la reducción una ganancia de electrones.

Cuando un compuesto se oxida, siempre hay otro que se reduce. Al primero se le llama reductor y al segundo oxidante. Por ejemplo:



## 9.2.- Índice o número de oxidación.

Una forma práctica de averiguar si una sustancia se oxida o se reduce es mediante su índice de oxidación (también llamado número de oxidación).

El índice de oxidación de un elemento químico es el número de electrones en exceso o en defecto de un átomo del elemento respecto a su estado neutro. Puede ser positivo, si hay defecto de electrones o negativo si hay exceso; por ejemplo:

- positivo:  $\text{Na}^+$  (i.o. = +1) ,  $\text{Ca}^{+2}$  (i.o. = +2)

- negativo:  $\text{Cl}^-$  (i.o. = -1) ,  $\text{O}^{-2}$  (i.o. = -2)

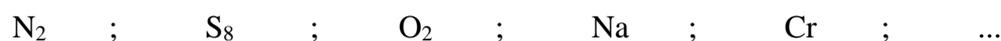
Para determinar el índice de oxidación de un elemento combinado con otro:

- si el enlace es iónico, el índice de oxidación coincide con el número de electrones que ha ganado o perdido en la cesión de electrones que ha tenido lugar en el enlace con el signo correspondiente (positivo si pierde y negativo si gana).
- si el enlace es covalente, coincide con el número de electrones que está compartiendo ese elemento, siempre en valor absoluto.

En cualquier caso, los índices de oxidación no son cargas reales, sino cargas ficticias que nos ayudan a averiguar si una especie se ha oxidado o reducido en una determinada reacción química.

Si aumenta el índice de oxidación indica que pierde electrones y por lo tanto se oxida, (es el reductor), y si, por el contrario, disminuye, indica que gana electrones y por lo tanto se reduce, (es el oxidante). Pero, ¿cómo se calcula el índice de oxidación?; para ello hay una serie de reglas que a continuación vamos a enumerar:

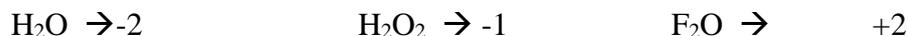
- a) El estado de oxidación de cualquier elemento en su forma alotrópica (tal y como se presenta a temperatura ambiente y presión atmosférica) es cero.



- b) En sustancias iónicas monoatómicas, coincide con la carga del ión, por ejemplo:



- c) El estado de oxidación del oxígeno, combinado con otros elementos, es siempre -2, excepto en los peróxidos en los que es -1, en los superóxidos que es -1/2 y en el difluoruro de oxígeno que es +2, ya que el flúor es único elemento más electronegativo que el oxígeno:



- c) El hidrógeno, combinado con otros elementos, siempre tiene +1, excepto en los compuestos binarios metálicos, (hidruros metálicos), donde es -1.



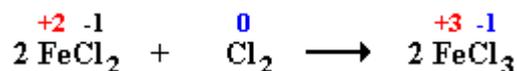
- d) El número de oxidación del Flúor, en un compuesto, es siempre -1. El resto de los halógenos pueden tener índices de oxidación negativos cuando se combinan con elementos más electronegativos que ellos o positivos si se combinan con elementos más electronegativos (por ejemplo el oxígeno).



- e) Los demás índices de oxidación se escogen de manera que la carga (ficticia) total de la molécula sea nula, o si se trata de un ión coincida con su carga.

- f) Los índices de oxidación no tienen porqué ser números enteros, como ya hemos visto, pueden ser fraccionarios o incluso cero.

Vamos a ver unos ejemplos: (los índices de oxidación figuran en la parte superior de cada elemento):



el cloro reduce su índice de oxidación de (0) a (-1), lo que indica que gana electrones reduciéndose; es el oxidante. En cambio, el hierro aumenta su índice de oxidación de (+2) a (+3), lo que indica que pierde electrones oxidándose, es el reductor.

Otro ejemplo: ¿qué índice de oxidación tienen todos los átomos del ión sulfato?



el oxígeno tiene índice de oxidación (-2) ya que no se trata ni de un peróxido ni del difluoruro de oxígeno. Como hay 4 oxígenos, la suma de los índices de oxidación de los cuatro será (-8) y, ya que el ión sulfato debe poseer una carga total de -2, el índice de oxidación del azufre en este caso será de (+6) ya que:  $+6 - 8 = -2$ .

Por último, recordar que para averiguar si una reacción es de oxidación-reducción, basta con calcular los índices de oxidación de todos los elementos que en ella intervienen y observar si hay variación en alguno de ellos. De haberla, la reacción es redox, por el contrario si no hay variación, no lo será.

El concepto de oxidante o reductor, al igual que el de ácido – base, es relativo para cada sustancia, es decir, una sustancia puede actuar como oxidante frente a otra que tenga más tendencia a ceder electrones, y viceversa, podría actuar como reductora frente a otra que tuviese más tendencia que ella a ganarlos.

Al igual que definíamos en las reacciones ácido – base el par ácido/base conjugada, en las reacciones Redox se puede definir el par oxidante/forma reducida, por ejemplo,  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  o  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Es importante tener en cuenta que, en todo proceso redox hay dos pares oxidante-reductor por lo menos.

Por otro lado, podemos sacar la conclusión de que, por ejemplo, el ión permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) solo puede actuar como oxidante ya que el índice de oxidación del Mn (+7) sólo puede disminuir, mientras que, por ejemplo, el Fe, sólo puede actuar como reductor, ya que su índice de oxidación (0) sólo puede aumentar. Hay situaciones como la del ión clorito, ( $\text{ClO}_2^-$ ) que podría actuar como oxidante o como reductor ya que el índice de oxidación del Cloro (+3), podría tanto aumentar como disminuir.

Recordemos que el índice de oxidación es:

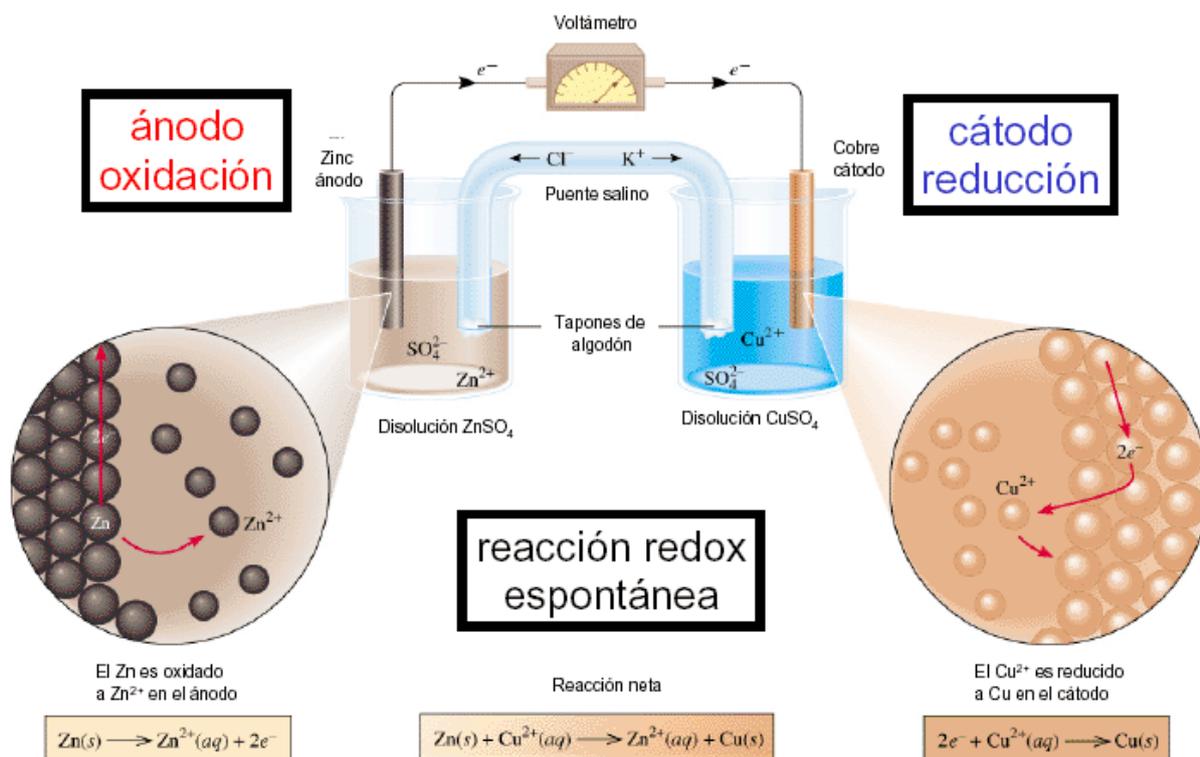
- Enlace iónico: el número de cargas que tiene ese átomo al ganar o perder electrones de su capa de valencia para adquirir configuración electrónica de gas noble.
- Enlace covalente: el número de cargas eléctricas ficticias que tendría ese átomo si los electrones compartidos se asignasen al átomo más electronegativo.

No conviene confundir el índice de oxidación con:

- La carga eléctrica, ya que, aunque en ocasiones coincida, en los compuestos covalentes no ocurre (ya que no hay cargas) y en algunos compuestos iónicos tampoco, por ejemplo, en el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  el índice de oxidación para el oxígeno es (-2) mientras que para el Fe es (+8/3) que, evidentemente, no coincide con la carga eléctrica ya que no puede ser fraccionaria.
- La valencia, ya que hay compuestos en los que tampoco coincide, por ejemplo, en el metano ( $\text{CH}_4$ ), la dimetilcetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) o el formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), el carbono en todos ellos actúa con valencia covalente 4 mientras que su índice de oxidación de es - 4 en los dos primeros y 0 en el tercero.

### 9.3.- Concepto de semirreacción.

La oxidación y la reducción son dos conceptos que se producen siempre de forma simultánea, denominando al proceso global de oxidación-reducción o redox. Esto es debido a que los electrones perdidos en la oxidación son los ganados en la reducción. No obstante, en el laboratorio, se pueden separar ambos procesos aunque se sigan produciendo de forma simultánea en lo que se llama una pila electroquímica:

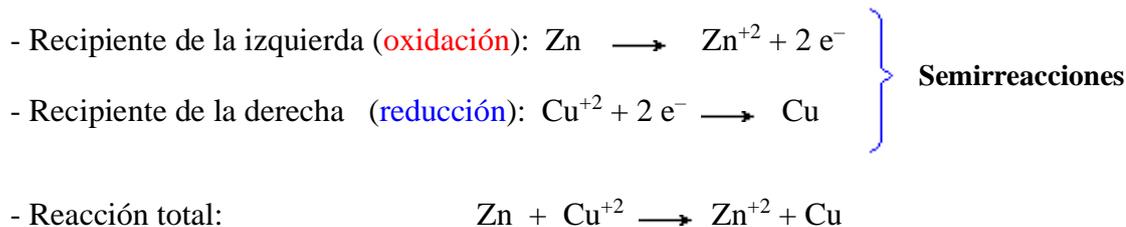


En un dispositivo como el de la figura, se comprueba experimentalmente que se establece una corriente de electrones del Zn al Cu.

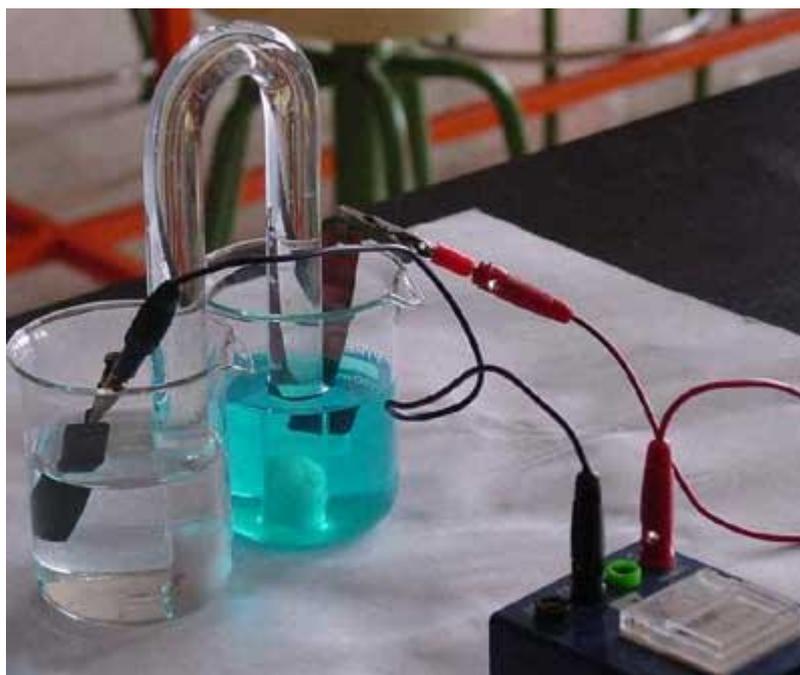
El puente salino es un tubo en forma de "U" lleno de una disolución iónica, por ejemplo de KCl (o KNO<sub>3</sub>), taponado en sus extremos por una lana de vidrio o algodón y que tiene una doble función:

- Cierra el circuito al permitir el paso de cationes y aniones de un recipiente a otro por difusión, concretamente los aniones al recipiente del ánodo (donde se verifica la oxidación) y a los cationes al recipiente del cátodo (donde tiene lugar la reducción).
- El flujo de los iones de la disolución que contiene el puente salino, evitan la acumulación de carga. Por ejemplo, si la disolución es de cloruro potásico (K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>), al recipiente del ánodo irán los iones de Cl<sup>-</sup> contrarrestando la acumulación de carga positiva por la presencia, cada vez mayor, de iones Zn<sup>2+</sup>, y en el recipiente del cátodo, los iones K<sup>+</sup> compensando la desaparición de los iones Cu<sup>2+</sup>.

Lo que ocurre es lo siguiente:



el cinc del ánodo pierde 2 electrones cargándose positivamente ( $\text{Zn}^{+2}$ ) y pasando a la disolución de sulfato de cinc. Los electrones que pierde el Zn, pasan a través del hilo conductor del ánodo al cátodo (por eso el amperímetro marcará el paso de la corriente eléctrica); y, el cátodo al cargarse negativamente, atraerá hacia él a los iones de  $\text{Cu}^{+2}$  que al captar a los electrones se transformarán en cobre metálico que se depositará en el cátodo. El puente salino, como ya hemos indicado, impedirá que exista acumulación de carga del mismo signo en cualquiera de los dos recipientes, pasando carga en sentido inverso al de la pila electroquímica. Aquí te mostramos una fotografía real de una pila de este tipo llamada pila de Daniell, ya que fue ideada por primera vez por este químico británico (John Frédéric Daniell, 1790-1845) en 1831:



En realidad, estamos manipulando una reacción redox separándola en dos semirreacciones para tratar de comprenderla mejor. Asimismo, las semirreacciones sirven para comparar la fuerza de diversos agentes oxidantes y reductores. También las utilizaremos para ajustar reacciones redox como veremos a continuación.

## 9.4.- Ajuste de reacciones redox.

Las reacciones redox suelen ser bastante complejas de ajustar, por lo que se han ideado varios métodos para poder hacerlo con mayor facilidad. Uno de ellos es el llamado método del ión-electrón, que es el que utilizaremos.

Este método tiene ligeras diferencias si la reacción a ajustar tiene lugar en medio ácido o en medio básico, por ese motivo las diferenciaremos:

### 9.4.1.- Ajuste de reacciones REDOX en medio ácido o neutro.

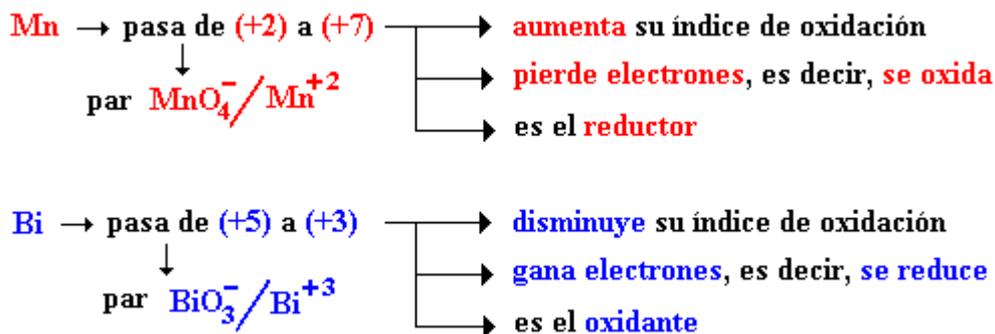
Vamos a ver cada uno de los pasos que hay que seguir para ajustar una reacción redox en medio ácido por el método del ión-electrón con un ejemplo:



1º.- Identificar las especies que se oxidan y se reducen mediante el cálculo de los índices de oxidación:



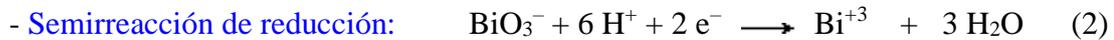
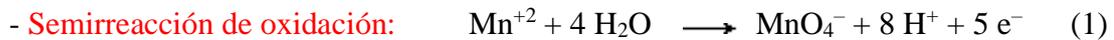
nos damos cuenta de que sí es una reacción redox puesto que hay dos elementos que presentan variación en su índice de oxidación:



2º.- Escribir las dos semirreacciones: Hay que coger tan solo los compuestos donde se encuentran los elementos que se oxidan o se reducen, y si esos compuestos son sales o hidróxidos, hay que disociarlos previamente cogiendo el ión donde se encuentran los citados elementos:

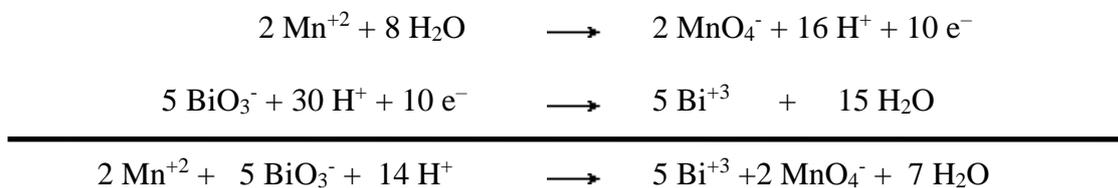


3°.- Ajustar las semirreacciones: igualando en primer lugar el elemento que se oxida o se reduce, añadiendo posteriormente agua donde falten oxígenos, luego protones ajustando los hidrógenos, y por último electrones para encajar las cargas. En nuestro caso:

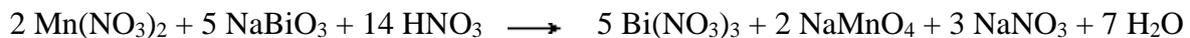


si el proceso seguido es correcto hasta el momento, en la semirreacción de oxidación se deben "perder" electrones y en la de reducción se deben "ganar".

4°.- Sumar las dos semirreacciones de tal manera que multiplicando cada una de ellas por un número entero, se eliminen los electrones, ya que el mismo número de electrones que pierde el reductor deben ser los que gane el oxidante. En nuestro caso multiplicaremos la ecuación (1) por 2 y la ecuación (2) por 5:

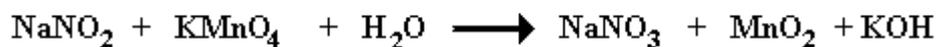


5°.- Comparar la reacción obtenida con la reacción que queremos ajustar:



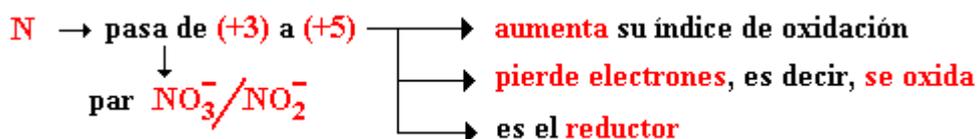
#### 9.4.2.- Ajuste de reacciones REDOX en medio básico.

El método que acabamos de ver es válido si la reacción está en medio neutro o ácido (como la del ejemplo ya que tiene ácido nítrico), pero si estuviese en medio básico, antes de realizar el 5° paso, deberíamos añadir aniones oxidrilo ( $\text{OH}^-$ ) a ambas partes de la reacción para eliminar los protones ( $\text{H}^+$ ) formando agua. Por ejemplo:

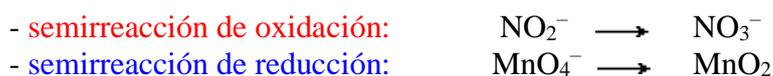


1°.- Identificar las especies que se oxidan y se reducen.

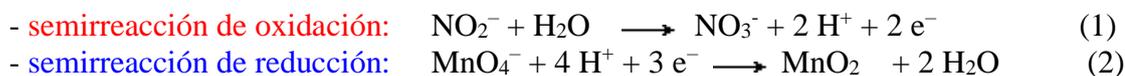




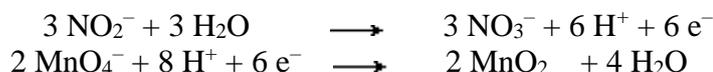
2º.- Escribir las dos semirreacciones:



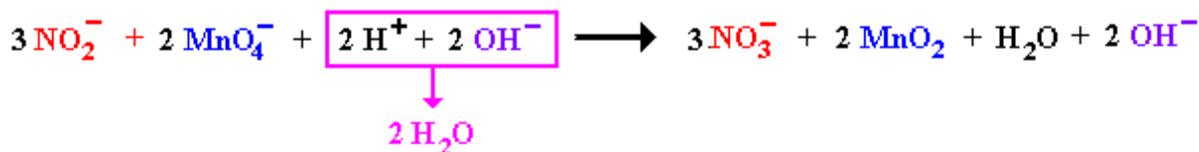
3º.- Ajustar cada una de las semirreacciones:



4º.- Sumar las dos semirreacciones: multiplicaremos la ecuación (1) por 3 y la ecuación (2) por 2 para que las dos semirreacciones intercambien el mismo número de electrones:



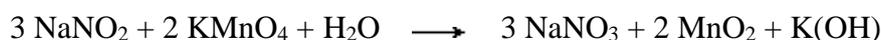
como la reacción a ajustar es básica (ya que posee hidróxido potásico) tendremos que añadir a derecha e izquierda 2 grupos OH<sup>-</sup> para eliminar los protones formando agua:



y simplificando una de las dos aguas formadas a la izquierda de la reacción con la que teníamos en la derecha, resulta:



5º.- Comparar la reacción obtenida con la reacción que queremos ajustar:



### 9.5.- Electrólisis. Ley de Faraday.

Se puede conectar una fuente de alimentación de voltaje variable que se oponga a la diferencia de potencial que crea la pila electroquímica y un amperímetro.

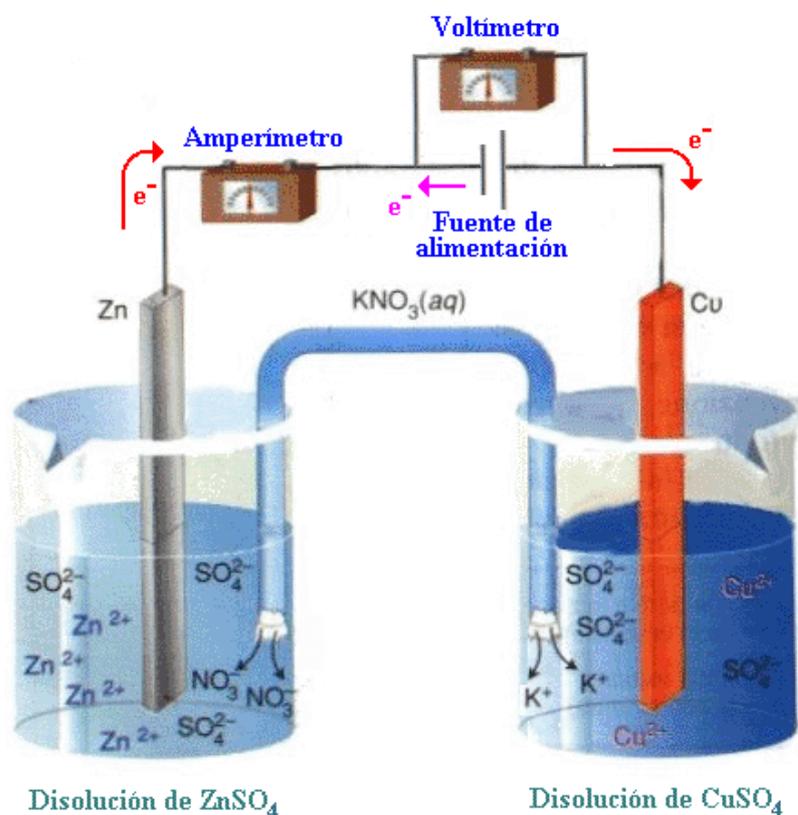
Cuando el voltaje en oposición es nulo, la pila electroquímica funciona normalmente:



$$\Delta E^\circ = 1.10 \text{ V}$$

potencial en condiciones estándar ( $[ ] = 1\text{M}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  si hay gases).

Si el voltaje en oposición aumenta, la diferencia de potencial entre los electrodos disminuye y el amperímetro marcará una disminución de la intensidad.



Si seguimos aumentando el voltaje en oposición, llega un momento en que se iguala al potencial standard de la pila y entonces el amperímetro marcará:

$$I = 0 \text{ Amperios}$$

y la reacción se detendrá, ya que justo en ese momento no hay transferencia de electrones.

Hasta ese momento, la reacción que se producía era:



pero si se aumenta aún más el potencial o voltaje en oposición, se invierte el sentido de la corriente y, por lo tanto, el sentido de la reacción:



Este es el fenómeno de la electrólisis que consiste en provocar una reacción electrolítica que no es espontánea.

Faraday estudió estos fenómenos llegando a emitir dos leyes:

1.- El peso de un elemento depositado en un electrodo, es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la disolución, es decir:



a mayor cantidad de cinc depositado en el electrodo, mayor número de electrones han pasado por la disolución.

Por cada átomo de Zn formado, se necesitan dos electrones. Por cada mol de cinc formado, se necesitarán dos moles de electrones. A la cantidad de carga de un mol de electrones se le llama Faraday:

$$1 \text{ Faraday} = 6'022 \cdot 10^{23} \cdot 1'602 \cdot 10^{-19} = 96486'7 \text{ C} \approx 96500 \text{ C}$$

Se define equivalente químico de una sustancia a la cantidad de moles de ésta que capta o cede un mol de electrones:

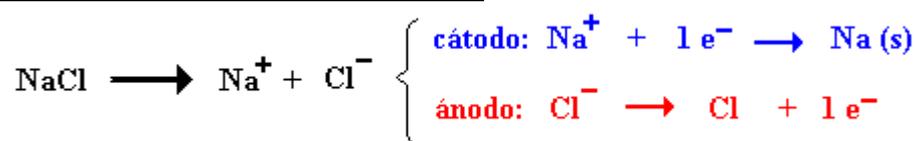
$$1 \text{ equivalente} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{n}^{\circ} \text{ de } e^{-} \text{ transferidos}}$$

$$\text{peso equivalente} = \frac{\text{peso molecular}}{\text{n}^{\circ} \text{ de } e^{-} \text{ transferidos}}$$

2.- Un Faraday de electricidad deposita siempre una cantidad de sustancia igual a su peso equivalente.

La más inmediata aplicación de la electrólisis es la obtención de elementos muy activos, para los que no existen reductores u oxidantes de tipo químico, por ejemplo:

- electrólisis del cloruro de sodio fundido:



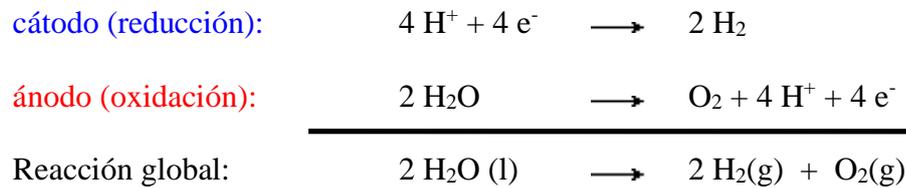
después de la descarga electrolítica tienen lugar reacciones secundarias como la formación de cloro diatómico.

- electrólisis del fluoruro de aluminio fundido:



posteriormente, también se obtendrá flúor diatómico gaseoso.

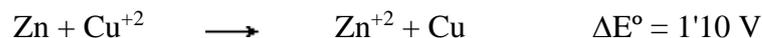
- electrólisis del agua: También con reacciones muy similares a las anteriores, si la energía eléctrica es barata, puede resultar rentable obtener hidrógeno y oxígeno del agua por medio de la electrólisis. Es conveniente acidular un poco el agua con ácido sulfúrico (que no es volátil) para aumentar su conductividad eléctrica de la disolución:



De los ejemplos anteriores se puede deducir el significado semántico de la palabra electrólisis: descomposición por corriente eléctrica.

### 9.6.- Potenciales de electrodo. Pares redox.

La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo cuando circula corriente eléctrica se denomina potencial de la celda "E" y coincide con la fuerza electromotriz. El potencial de una pila electroquímica, nos puede dar mucha información sobre el sentido en el que se van a verificar las reacciones redox, por ejemplo:



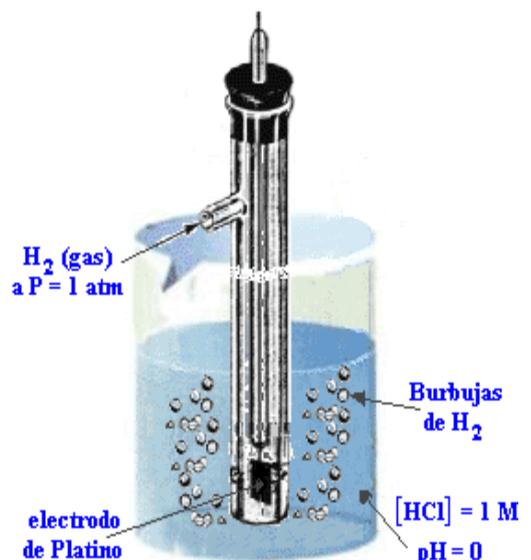
la reacción es espontánea.



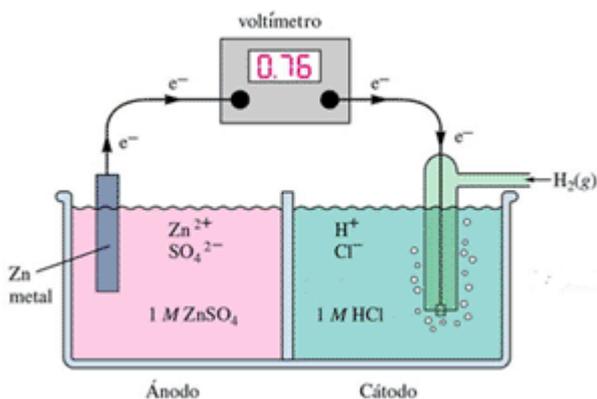
la reacción no es espontánea.

Es decir, si el potencial es positivo, será espontánea la reacción y si es negativo, la reacción será forzada.

Sin embargo, es imposible medir el potencial de un electrodo aislado, pero, si arbitrariamente asignamos un valor cero a un electrodo concreto, este nos puede servir como referencia para determinar los potenciales relativos del resto de electrodos. De esta manera, podremos comparar el efecto oxidante o reductor de varias sustancias (su fuerza). El potencial de referencia que se toma por convenio es el siguiente:



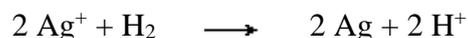
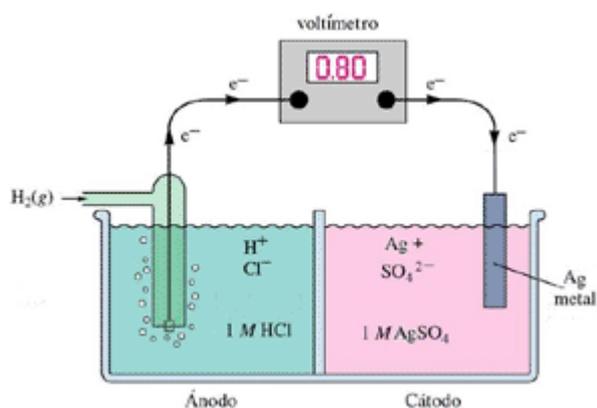
se construyen entonces, pilas electroquímicas donde uno de los electrodos sea el de Hidrógeno y se miden los potenciales, por ejemplo:



$$\Delta E = 0.76 \text{ V}$$

luego:

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0.76 \text{ V}$$

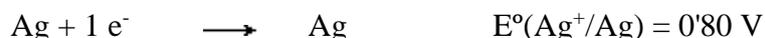


$$\Delta E = 0.80 \text{ V}$$

luego:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$$

ahora es evidente que los dos potenciales deben tener signos distintos, ya que en el primer caso el cinc se está oxidando y en el segundo, la plata se está reduciendo. Para poder hacer comparaciones se toman, por convenio, las reacciones en el sentido de reducción (potenciales normales de reducción):

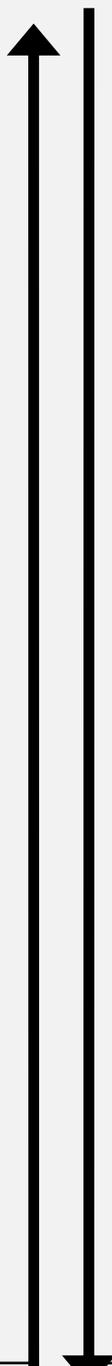


con este procedimiento, podemos calcular el potencial normal de reducción de cualquier par redox, y por lo tanto, se podrá establecer una ordenación del más positivo al más negativo.

En la siguiente tabla te mostramos algunos de los potenciales de reducción en condiciones estándar ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$  a  $25^\circ \text{C}$  y Presión 1 atmósfera), referidos al potencial del hidrógeno.

**Potenciales tipo de electrodo en disoluciones ácidas [H<sup>+</sup>] = 1 M a 25 °C**

Semirreacción	E° (voltios)
$F_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-$	2'80
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1'77
$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1'69
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{+2} + 4 H_2O$	1'51
$PbO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \longrightarrow Pb^{+2} + 2 H_2O$	1'45
$Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-$	1'36
$Cr_2O_7^{-2} + 14 H^+ + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{+3} + 7 H_2O$	1'33
$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \longrightarrow Mn^{+2} + 2 H_2O$	1'23
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1'23
$Br_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-$	1'06
$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O$	0'96
$2 Hg^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Hg_2^{+2}$	0'92
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	0'80
$Hg_2^{+2} + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg$	0'79
$Fe^{+3} + 3 e^- \longrightarrow Fe$	0'77
$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2$	0'68
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{-2}$	0'56
$I_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-$	0'54
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	0'52
$Cu^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Cu$	0'34
$Cu^{+2} + e^- \longrightarrow Cu^+$	0'15
$2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$	0'00
$Cd^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Cd$	-0'40
$Cr^{+3} + e^- \longrightarrow Cr^{+2}$	-0'41
$Fe^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Fe$	-0'44
$Zn^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Zn$	-0'76
$Mn^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Mn$	-1'18
$Al^{+3} + 3 e^- \longrightarrow Al$	-1'66
$H_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 H^-$	-2'25
$Mg^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Mg$	-2'37
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	-2'71
$Ca^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Ca$	-2'87
$Ba^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Ba$	-2'90
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2'93
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3'05



Poder oxidante  Poder reductor

Un par redox actuará como oxidante (se reducirá) frente a cualquier otro situado por debajo de él, y viceversa, un par redox actuará como reductor (se oxidará) frente a cualquier otro situado por encima de él. Es decir, el par que tenga un mayor potencial de reducción, será el oxidante (se reducirá). Por ejemplo:

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = - 0'76 \text{ V}$$

en una confrontación entre estos pares, será el Cu el que se reducirá (oxidante), ya que tiene mayor potencial de reducción, y el Zn el que se oxidará (reductor); luego la reacción que tendrá lugar entre ellos será:

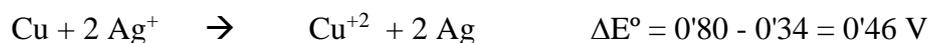


pero, si el cobre actuase con la plata:

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0'80 \text{ V}$$

la plata se reducirá (ya que tiene mayor potencial de reducción) y será el cobre el que se oxidará:



Los potenciales normales de reducción, además de predecirnos el sentido de la reacción, también nos pueden dar una idea de lo desplazada que está dicha reacción hacia la derecha (recordemos que todas las reacciones, incluidas las redox, son de equilibrio). A medida que la diferencia de los potenciales de reducción de los dos pares que intervienen en la reacción sea mayor, ésta, será más espontánea y más desplazada hacia la derecha. Dicho de otro modo, cuanto más separados estén los pares redox en la escala de tensiones, mayor será la extensión de la reacción entre el oxidante más poderoso y el reductor más vigoroso (mayor será su constante de equilibrio).

### 9.7.- La ecuación de Nerst.

Todos los potenciales que hemos calculado hasta ahora son en condiciones estándar, es decir,  $T= 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P= 1 \text{ atm}$  (en el caso de gases) y concentración = 1 M. Pero los potenciales dependen de las concentraciones, y esa dependencia viene dada por la ecuación de Nerst. Por ejemplo, para la reacción:



$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

donde  $n$  es el número de electrones que se intercambian en la reacción.

Por ejemplo, el potencial para la siguiente semirreacción será:



donde  $n = 1$  ya que se intercambia un electrón en el proceso. Veámoslo con otro ejemplo:



$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{MnO}_4^{-}] [\text{H}^{+}]^8}$$

observa que, al igual que en las constantes de acidez (y basicidad), la concentración de agua no aparece en la expresión del potencial.

La ecuación de Nerst también nos sirve para calcular constantes de equilibrio, ya que de la ecuación (1) se deduce que:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \longrightarrow E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log K_c$$

teniendo en cuenta que cuando se alcance el equilibrio el potencial de la pila obtenido con los pares de la reacción estudiada será nulo, y despejando el valor de la constante de equilibrio:

$$K_c = 10^{\frac{E^{\circ} \cdot n}{0,059}}$$

Vamos a calcular la constante de equilibrio para una reacción concreta:



para ello nos dan como datos:

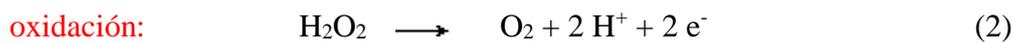
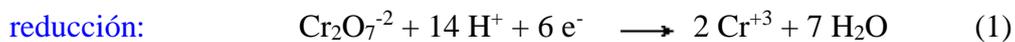
$$E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}) = 1'33 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0'68 \text{ V}$$

como el ión dicromato posee un mayor potencial de reducción, será éste quién se reduzca, mientras que el agua oxigenada se oxidará, por lo tanto el potencial estándar de la reacción será:

$$\Delta E^\circ = 1'33 - 0'68 = 0'65 \text{ V}$$

a continuación hay que ajustar la reacción para ver cuántos electrones son intercambiados:



multiplicando la ecuación (2) por tres y sumándolas, resulta:



en la que se intercambian 6 electrones, por lo tanto, aplicando la ecuación de Nerst:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log K_c \longrightarrow 0 = 0,65 - \frac{0,059}{6} \cdot \log K_c$$

comprueba que como valor de “n” hemos puesto un 6 puesto que en la reacción se intercambian 6 electrones (aunque en la reacción global no aparezcan). Despejando el valor de la constante de equilibrio:

$$K_c = 10^{\frac{E^\circ \cdot n}{0,059}} = 10^{\frac{0,65 \cdot 6}{0,059}} = 10^{66,1} = 1,26 \cdot 10^{66}$$

como la reacción posee una constante de equilibrio muy grande, estará muy desplazada hacia la derecha.

## 9.8.- Valoraciones Redox.

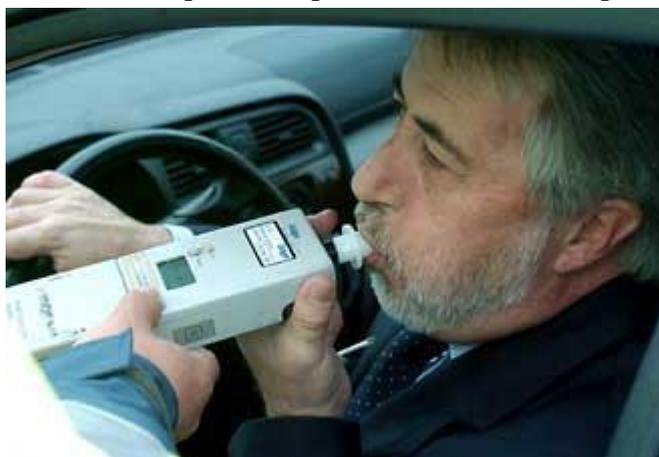
Las valoraciones redox son muy similares a las valoraciones ácido-base. Vamos a verlo con un ejemplo:



Para determinar el punto de equivalencia (que será aquel en el que todo el  $\text{Fe}^{+2}$  se haya oxidado a  $\text{Fe}^{+3}$ ) se utiliza un indicador redox.

Un indicador redox, está formado por un par redox, cuya forma oxidada presenta un color diferente a su forma reducida. En la mayoría de los casos, el indicador utilizado suele ser uno de los agentes redox de la reacción, Así, por ejemplo, en la volumetría de una disolución acuosa de oxalato sódico ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) acidulada con sulfúrico, se utiliza permanganato potásico como agente oxidante y como indicador. Las disoluciones de permanganato son de color violeta oscuro y al reducirse en medio ácido a iones manganeso(II) ( $\text{Mn}^{+2}$ ), (antes denominados iones manganosos o "sal manganosa") pasan a color rosa pálido casi incoloro. Por lo tanto, si tenemos una disolución de oxalato cuya concentración queramos determinar, le introduciremos gota a gota una disolución de concentración perfectamente conocida de permanganato. Mientras el permanganato se decolore, indicará que todavía hay oxalato. Cuando añadamos una gota y no desaparezca su color en la disolución, sabremos que hemos llegado al punto de equivalencia. Conociendo el volumen inicial de la disolución de oxalato, la concentración de la disolución de permanganato y el volumen añadido, podremos determinar la concentración de la disolución de oxalato, que es lo que pretendía la valoración redox.

Actualmente, en muchos países, un ciudadano que conduzca un automóvil teniendo en su sangre una concentración de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) que se sospeche sea elevada, es posible que se vea obligado a someterse a un "análisis de su aliento". La técnica utilizada es hacer que sople un volumen determinado de aire de sus pulmones (hasta llenar una pequeña bolsa), y que éste pase a través de una disolución acidulada de dicromato potásico, de color naranja. El dicromato en presencia del etanol se reduce a iones  $\text{Cr}^{+3}$ , (que son de color verde), mientras que el etanol se oxida a ácido acético. La cantidad de dicromato existente es la justa para oxidar a la máxima cantidad de alcohol permitida, por lo tanto, si la disolución de dicromato (de color naranja) se vuelve de color verdosa, es porque el dicromato se ha agotado (se ha superado el punto de equivalencia) y el "peligroso individuo" en cuestión está conduciendo con más alcohol en su sangre del que la legislación le permite (en España, 0,5 gr/litro).



En la determinación cuantitativa de la concentración de un agente oxidante o reductor, mediante una volumetría redox, tradicionalmente se ha utilizado la igualdad de equivalentes-gramo (de manera similar a como se definió en el tema de ácido-base). Sin embargo, la IUPAC recomienda que se resuelvan los problemas con concentraciones de las disoluciones (cálculos estequiométricos), porque resulta mucho más sencillo, a pesar de que

para ello, sea necesario ajustar previamente la reacción para conocer la proporción en moles de los compuestos que intervienen.

### 9.9.- Problemas y cuestiones.

519.- Dadas las siguientes semirreacciones, calcular los equivalentes por mol y el peso equivalente de la sustancia indicada:

- a)  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$  ( $\text{KIO}_3$ )  
 b)  $\text{Au} \rightarrow \text{AuCl}_4^-$  ( $\text{Au}$ )  
 c)  $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$  ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ )  
 d)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

520.- Ajusta por el método del ión-electrón las siguientes reacciones redox:

- a)  $\text{ZnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 b)  $\text{AsO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{Cr}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$   
 c)  $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$   
 d)  $\text{MnO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 e)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$   
 f)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS} + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$

521.- El sulfito de sodio es oxidado por el permanganato en medio ácido. Ajustar la reacción e indicar los cambios que se producirán.

522.- El nitrito potásico es oxidado por el dicromato potásico en disolución ácida. Ajustar la reacción redox iónica e indicar los cambios físicos que se producirán.

523.- a) Definir: oxidante y reductor.

b) De los siguientes procesos decir los que son de oxidación-reducción y señalar la especie oxidante y la especie reductora. Indicar el cambio en el número de oxidación.

- i.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 ii.  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$   
 iii.  $\text{Cl}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$

524.- a) Definir: oxidación y reducción, agente oxidante y agente reductor.

b) En las siguientes reacciones señalar las sustancias oxidantes y reductoras, así como el cambio en el número de oxidación que experimentan en los procesos.

- i.  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 ii.  $\text{Mg} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 iii.  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

525.- a) ¿A qué se llama reacción redox?

b) En la reacción:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$  ¿Qué sustancia es el agente oxidante y cuál el agente reductor? ¿Qué sustancia es oxidada y cuál reducida? ¿Qué cambios experimentan los números de oxidación del cloro y del hidrógeno en el proceso?

- 526.- De los siguientes procesos identificar los que son de oxidación-reducción, indicando el cambio en el número de oxidación de los elementos que se oxidan y se reducen.
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O}$
  - $3 \text{PbF}_2 + 2 \text{PCl}_3 \rightarrow 2 \text{PF}_3 + 3 \text{PbCl}_2$
  - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{CO}_2$
- 527.- ¿Cuál o cuáles de los siguientes procesos describe reacciones de oxidación-reducción?. Razónese en cada caso.
- $\text{LiAlH}_4 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_2$
  - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
  - $3 \text{KClO} \rightarrow 2 \text{KCl} + \text{KClO}_3$
- 528.- El ácido nítrico concentrado oxida al sulfuro de cinc a sulfato de cinc, pasando él a óxido de nitrógeno(IV) y agua. Ajusta la reacción por el método del ión-electrón.
- 529.- En medio ácido el arsenito (trioxoarseniato(III) de hidrógeno) es oxidado por el dicromato a arseniato (tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno), pasando él a ión cromo(III) y agua. Ajustar la reacción por el método del ión-electrón.
- 530.- Dada la reacción, ajustarla por el método del ión electrón:  
 $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 531.- A 1200 °C se produce la reacción:  
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CaSiO}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{P}(\text{s})$
- Ajustarla por el método del número de oxidación.
- 532.- El permanganato potásico, en medio ácido, es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno a azufre elemental (S) y el permanganato pasa a ión manganeso(II). Ajustar la reacción iónica de oxidación-reducción. A partir de ella, completar la reacción utilizando el ácido sulfúrico para el medio ácido. Indicar el agente oxidante, el agente reductor, así como la especie que se oxida y la especie que se reduce.
- 533.- Dada la reacción en medio ácido:  
 $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- Ajustarla por el método del ión-electrón.
  - Indicar la especie que se oxida, la que se reduce, el oxidante y el reductor.
- 534.- Las siguientes reacciones transcurren en medio ácido. Ajustarlas, e indicar las especies que se oxidan y las que se reducen.
- $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
  - $\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{IO}_3^-(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$
- 535.- El ión permanganato oxida al ión oxalato en medio ácido, formándose dióxido de carbono y reduciéndose el permanganato a ión manganeso. Escribe la reacción ajustada y calcula los moles de  $\text{CO}_2$  que se podrán obtener con 3 moles de permanganato.

- 536.- El estaño metálico reacciona con el ácido nítrico para dar dióxido de estaño, dióxido de nitrógeno y agua. Calcula cuántos ml de ácido nítrico de densidad 1'18 gr/ml y 30% de riqueza se consumirán en el ataque de 2'5 gr de estaño del 80% de riqueza.
- 537.- El estaño metálico es oxidado por el dicromato potásico en presencia de ácido clorhídrico a cloruro de estaño(IV), ¿Qué volumen de una disolución 0'1 M de dicromato sería reducida por 1 gr de estaño puro?
- 538.- En medio ácido, el aluminio reduce el ión clorato a ión cloruro, y él pasa a ión aluminio.
- Formula y ajustar la correspondiente reacción iónica.
  - Formula ajustada la reacción sabiendo que se parte de  $\text{KClO}_3$  y de  $\text{HCl}$ .
  - Calcula los gr de Al en polvo que se necesitarán para reaccionar con 2 gr de  $\text{KClO}_3$ .
- 539.- Un mineral de hierro es en realidad óxido de hierro(III) impurificado con sustancias no férreas. Cuando este mineral se calienta en presencia de carbono puro se obtiene hierro metal y monóxido de carbono. Por este procedimiento, a partir de una muestra de 7'52 gr de mineral se obtuvieron 4'53 gr de Fe puro. Ajustar la reacción redox de producción de hierro metal y calcular el porcentaje de óxido férrico en el mineral.
- 540.- El ión hierro(II) puede oxidarse a ión hierro(III) en disolución ácida por medio del ión permanganato que se reduce a sal manganosa.
- Ajustar la reacción redox iónica.
  - Se disuelven 0'302 gr de un mineral de hierro de manera que todo el Fe del mineral quede en forma de hierro(II). La disolución así resultante se oxida completamente a hierro(III) utilizando 42'79 ml de una disolución 0'0025 M de permanganato potásico en medio ácido. Hallar el % de Fe en el mineral.
- 541.- En disolución ácida, el permanganato potásico reacciona con los iones oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), oxidándolos a  $\text{CO}_2$ . El permanganato se reduce a sal manganosa.
- Ajusta la reacción redox.
  - Para oxidar completamente 30'2 ml de una disolución de oxalato sódico se precisaron 21'6 cc. de una disolución 0'1 M de permanganato potásico. Hallar la concentración de la disolución de oxalato.
- 542.- Cuando el ión permanganato reacciona con el sulfuro de hidrógeno en medio ácido, se obtiene azufre y el permanganato se reduce a sal manganosa.
- ajusta la reacción redox iónica.
  - Para reducir completamente 55 ml de una disolución de permanganato potásico se utilizaron 70 cc. de una disolución 0'05 M de sulfuro de hidrógeno. Hallar la concentración de la disolución de permanganato potásico.
- 543.- El cloro se produce cuando reacciona ácido clorhídrico concentrado sobre dióxido de manganeso que se reduce a sal manganosa.
- Escribir y ajustar la reacción redox completa.
  - Hallar los cc. de una disolución de  $\text{HCl}$  de densidad 1'18 gr/cc y 36'23 % de riqueza necesario para producir un litro de gas cloro medido a 10 atm de presión y 25 °C.

- 544.- Cuando se calienta el clorato potásico, se descompone mediante un proceso de dismutación, (el mismo elemento es el que se oxida y se reduce) en cloruro potásico y perclorato potásico. a) ajustar la reacción redox. b) Al descomponer 0'75 gr de clorato potásico se desprenden 246 Julios de calor. Hallar la cantidad de calor que se desprenderá en la descomposición del clorato potásico cuando se produzcan 0'15 moles de perclorato potásico.
- 545.- Al hacer pasar ácido nítrico 3 M sobre un exceso de cobre metálico se obtiene nitrato cúprico, monóxido de nitrógeno y agua. Ajusta la reacción redox, y halla la masa de nitrato cúprico que se producirá por la acción de 100 ml de ácido nítrico 3 M sobre 10 gr de cobre metálico.
- 546.- Calcular la concentración normal y molar de una disolución de permanganato potásico, de la cual se sabe que 40 cc oxidan 1'2 gr de sulfato ferroso heptahidratado.
- 547.- Calcular el peso de  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  necesario para preparar 250 ml de una disolución 0'15 N, que se utilizará como agente oxidante en un medio ácido.
- 548.- Se tienen 283 mg de una sustancia reductora. Para hallar su peso equivalente, se valora con una disolución 0'1074 N de permanganato potásico, consumiéndose 37'8 ml. Sabiendo que el permanganato se reduce a ión manganeso en la reacción calcular el peso equivalente del agente reductor del problema.
- 549.- El ácido sulfúrico concentrado reacciona con yoduro de hidrógeno. En la reacción se forma yodo, sulfuro de hidrógeno y agua. Escribir y ajustar la reacción redox y calcular la cantidad de yodo obtenido al reaccionar 15 ml de ácido sulfúrico ( $d = 1,72 \text{ g/ml}$  y riqueza del 92%) con 200 g de yoduro de hidrógeno.
- 550.- En disolución acuosa y acidificada con ácido sulfúrico el ión permanganato oxida al ión hierro(II) a ión hierro(III), pasando él a ión manganeso(II).  
a) Ajustar la reacción iónica por el método del ión-electrón.  
b) Calcular la concentración de una disolución de sulfato de hierro(II), expresada en mol/l, si 10 ml de esta disolución han consumido 22,3 ml de una disolución de permanganato potásico de concentración 0,02 mol/l
- 551.- La reacción de ácido clorhídrico con óxido de manganeso(IV) genera cloruro de manganeso(II), cloro y agua.  
a) Escribir y ajustar la reacción estequiométrica por el método del ión-electrón.  
b) ¿Qué volumen de  $\text{Cl}_2$  se obtiene, medido a 700 mmHg y 30 °C al reaccionar 150 ml de ácido del 35 % de riqueza y densidad 1,17 g/ml, con la cantidad necesaria de  $\text{MnO}_2$
- 552.- El nitrato de potasio(s) reacciona, en caliente, con cloruro amónico(s) dando lugar a cloruro potásico(s), óxido de nitrógeno(I)(g) y agua(g).  
a) Escribir y ajustar la reacción redox por el método del número de oxidación.  
b) Se calientan 10 g de nitrato potásico con 12 g de cloruro amónico. ¿Cuál es el volumen de óxido de nitrógeno(I) gas recogido sobre agua, medido a 30 °C y 1 atm? Presión de vapor de agua a 30 °C = 31,82 mm de Hg.

- 553.- El ácido clorhídrico concentrado reduce al óxido de manganeso(IV) a ión manganeso(II), oxidándose él a gas cloro y agua.  
a) Escribir y ajustar la reacción redox correspondiente, por el método del ión-electrón.  
b) Calcular la cantidad de pirolusita, con una riqueza de un 72,6 % en  $MnO_2$ , necesaria para obtener por reacción con un exceso de ácido clorhídrico concentrado 25 g de cloro.
- 554.- ¿Qué volumen de  $H_2$  a  $20^\circ C$  y 740 mmHg se libera cuando una corriente de 0'25 A se hace pasar a través de electrodos de platino, sumergidos en una disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico durante dos horas?
- 555.- Se efectúa la electrólisis del NaCl fundido. ¿Qué cantidad de Na metálico se depositará en el cátodo en 1'5 horas si se pasa una corriente de 45 A?
- 556.- Calcular la intensidad de corriente que se requerirá para recuperar todo el oro de una disolución conteniendo 6'07 gr de cloruro aúrico en 3 horas.
- 557.- Se hace pasar una intensidad de 10 A durante una hora por un vaso electrolítico que contiene una sal de cerio disuelta, comprobándose por pesada que se han recogido 13'05 gr de ese metal. Determinar la carga del ión de ese metal.
- 558.- Se hizo pasar una corriente eléctrica a través de una disolución de nitrato de plata. Al cabo de 30 minutos se depositaron 1'307 gr de Ag sobre el cátodo. Se hizo pasar la misma corriente durante el mismo tiempo por una disolución de 7 gr de sulfato de cobre en 500 cc. de agua. ¿Cuál es la concentración de iones cobre(II) en la disolución después del paso de la corriente?
- 559.- En la electrólisis del sulfato de sodio, la reacción que tiene lugar en el ánodo puede escribirse como:  
$$2 H_2O \rightarrow 4 H^+ + O_2 + 4 e^-$$
  
Se hace pasar una corriente constante de 2'4 A durante 1 hora. Hallar el volumen de  $O_2$ , medido a  $25^\circ C$  y 1 atm de presión, que se desprenderá.
- 560.- Se electroliza una disolución que contiene sulfato de cinc y de cadmio, hasta que se deposita todo el cinc y todo el cadmio existente, para lo cual se hizo pasar una corriente de 10 A durante 2 horas, obteniéndose una mezcla de ambos metales de 35'44 gr. Hallar el % en peso de cinc en la mezcla.
- 561.- Se introducen barras de plomo en cada una de las disoluciones siguientes: nitrato de plata, sulfato de cobre (II), sulfato ferroso y cloruro magnésico. En cuál de ellas es de esperar que se forme un recubrimiento metálico sobre la barra de plomo? ¿Cuál de los metales plata, cinc o magnesio podría recubrirse de plomo al sumergirlo en una disolución de nitrato de plomo(II)? ¿qué ocurrirá si una disolución de sulfato de cobre(II) se guarda en un recipiente de hierro? ¿y si una disolución de sulfato de hierro(II) se guarda en un recipiente de cobre? Toma como datos los potenciales normales de reducción.
- 562.- ¿Puede agitarse una disolución de nitrato ferroso con una cucharilla de plomo? Justifica la respuesta. Toma como datos los potenciales normales de reducción.

- 563.- Calcula el potencial del electrodo de Ni para una concentración de iones Ni(II) de 0'1 y 0'0003 M ( $E^\circ \text{Ni}^{+2}/\text{Ni} = -0'250 \text{ V}$ )
- 564.- El potencial normal del electrodo de Zn es -0'763 V. Calcula el potencial de un electrodo de Zn sumergido en una disolución de sulfato de cinc 0'01 M.
- 565.- Calcula la diferencia de potencial de la siguiente pila química en la que cada metal se encuentra inmerso en una disolución de sus iones con las siguientes concentraciones:  $[\text{Ni}^{+2}] = 0'8 \text{ M}$  y  $[\text{Ag}^+] = 0'1 \text{ M}$ . Indicar qué metal se oxida.
- 566.- Una barra de Cu está sumergida en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  de concentración 0'005 M y se conecta a un electrodo de estaño donde la  $[\text{Sn}^{+2}] = 0'001 \text{ M}$ . Calcular la d.d.p. de la pila formada. Toma como datos los potenciales normales de reducción.
- 567.- Hallar la diferencia de potencial de una pila construida con un electrodo de Zn, ( $[\text{Zn}^{+2}] = 0'2 \text{ M}$ ) y otro de Cu, ( $[\text{Cu}^{+2}] = 0'045 \text{ M}$ ). Si se diluye la concentración de Zn a la mitad y se sustituye la de Cu por otra 0'0001 M, ¿cuál será la nueva diferencia de potencial?. Toma como datos los potenciales normales de reducción del Cu y del Zn.
- 568.- Se sumerge una barra de Ag en una disolución de  $\text{Ni}^{+2}$ . Calcular la constante de equilibrio de la reacción que tiene lugar y determinar si será posible guardar disoluciones de Níquel en recipientes de plata. Toma como datos los potenciales normales de reducción del níquel y de la plata.
- 569.- Una pila consta de una semicelda que contiene una barra de platino sumergida en una disolución 1 M de  $\text{Fe}^{2+}$  y 1 M de  $\text{Fe}^{3+}$ . La otra semicelda consiste en un electrodo de talio sumergido en una disolución 1 M de  $\text{Tl}^+$ .
- a) Escribir las semirreacciones en el cátodo y en el ánodo y la reacción iónica global.  
b) Escribir la notación de la pila y calcular la fem.  
Datos:  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0,34 \text{ V}$ .
- 570.- a) Escribir las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la reacción global en la siguiente pila voltaica:  
 $\text{Pt(s)}/\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})/\text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M})//\text{Ag}^+(\text{aq}, 1 \text{ M})/\text{Ag(s)}$ .  
b) Calcular la fem de la pila. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ .
- 571.- Indicar razonadamente si el ión  $\text{Ni}^{2+}$  tiene capacidad para oxidar al metal Cr al estado de ión crómico ( $\text{Cr}^{3+}$ ), sabiendo que los potenciales redox estándar valen:  
 $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = +0,74 \text{ V}$ .
- 572.- Suponiendo condiciones estándar, ¿reaccionarán el  $\text{NO}_3^-$  y el Zn en medio ácido, para dar  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ? Razonar la respuesta. En caso afirmativo, ajuste la reacción que tiene lugar entre ellos. Datos:  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+) = +0,89 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .
- 573.- Predecir qué sucederá si se añade bromo molecular a una disolución acuosa que contenga yoduro de sodio y cloruro de sodio a 25 °C y escribir la(s) reacción(es) química(s) espontánea(s).  
Datos: Potenciales estándar:  $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ ;  $(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}$ ;  $(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$

574.- Los potenciales estándar de reducción de los pares redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  son respectivamente  $-0,76 \text{ V}$  y  $-0,44 \text{ V}$ .

a) ¿Qué ocurrirá si a una disolución de  $\text{ZnSO}_4$  le añadimos trocitos de  $\text{Zn}$ ?

b) ¿Y si le añadimos, en cambio limaduras de  $\text{Cu}$ ? ( $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ).

Razone la respuesta.

575.- Dados los potenciales redox estándar:

$$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V} \quad \text{y} \quad E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V},$$

justificar en qué sentido se producirá la reacción:  $\text{Mg}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Mg} + \text{Pb}^{2+}$

576.- Explicar razonadamente si los metales cobre y manganeso reaccionarán con ácido clorhídrico  $1,0 \text{ M}$ . En caso afirmativo, escriba la correspondiente reacción redox.

Datos:  $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ .

577.- Una pila voltaica está formada por un electrodo de  $\text{Zn}$  en una disolución  $1 \text{ M}$  de sulfato de cinc y un electrodo de cobre de una disolución de sulfato de cobre(II) a  $25^\circ\text{C}$ . Se pide:

a) Semirreacción que tiene lugar en cada electrodo y reacción global. ¿Cuáles son las especies oxidante y reductora?

b) Nombre y signo de cada uno de los electrodos. ¿Qué diferencia de potencial proporcionará la pila?  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ .

578.- Comparar las constantes de equilibrio de las dos reacciones siguientes:



determinar cuál de los dos halógenos será más fácilmente oxidado por el ión Bromuro.

579.- Calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones químicas:

