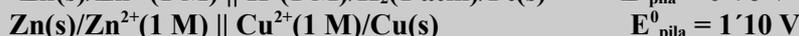


TEMA 5.- Reacciones de transferencia de electrones

CUESTIONES

41.- Sabiendo que:



Calcule los siguientes potenciales estándar de reducción: a) $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$. b) $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

a) El potencial de la primera pila se calcula de la manera siguiente:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0'76 \text{ V}$$

El potencial de la segunda pila se calcula de la manera siguiente:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1'10 \text{ V}$$

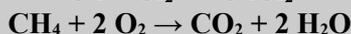
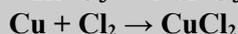
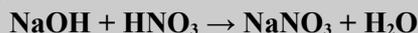
Ahora bien, sabemos que, por convenio, el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es cero, con lo cual:

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

b) A partir de este valor deducimos el potencial estándar de reducción del cobre:

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 1'10 - 0'76 = 0'34 \text{ V}$$

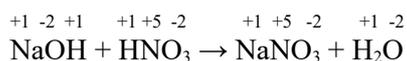
42.- Dadas las siguientes reacciones:



a) Justifique si todas son de oxidación-reducción.

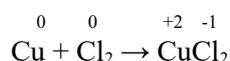
b) Identifique el agente oxidante y el reductor donde proceda.

a) y b) Para saber si se trata de reacciones redox debemos identificar las especies oxidante y reductora en cada una de ellas; para ello, indicamos los números de oxidación de cada elemento:



No se trata de una reacción redox, pues ningún elemento cambia su nº de oxidación (y, por tanto, ninguna sustancia ni se oxida ni se reduce).

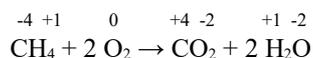
Para la segunda reacción tenemos:



Sí se trata de una reacción redox, pues el cobre se oxida (agente reductor) y el cloro se reduce (agente oxi-

dante).

Para la tercera reacción tenemos:



Si se trata de una reacción redox, pues el carbono se oxida y el oxígeno se reduce. El metano será el agente reductor y el oxígeno, el agente oxidante.

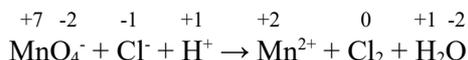
43.- La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:



Indique, razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) El Cl⁻ es el agente reductor.
- b) El MnO₄⁻ experimenta una oxidación.
- c) En la reacción, debidamente ajustada, se forman también 4 moles de H₂O por cada mol de MnO₄⁻.

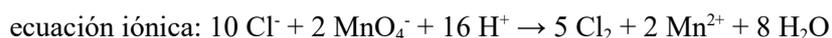
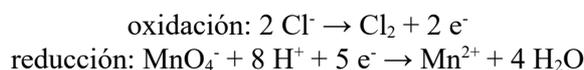
a) Para identificar los agentes oxidante y reductor indicamos los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en la reacción:



Observamos que el ión permanganato se reduce y que el anión cloruro se oxida (al aumentar su nº de oxidación). Así pues, el Cl⁻ será el agente reductor. La afirmación es verdadera.

b) Es falsa. El anión permanganato se reduce a Mn²⁺, pues el número de oxidación del Mn disminuye.

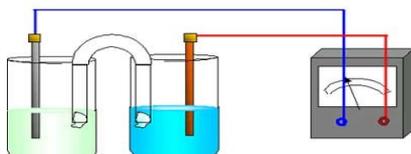
c) Para ajustar la reacción (por el método del ion-electrón) escribimos las semirreacciones de oxidación y reducción, ajustando las masas y las cargas añadiendo agua y protones donde sea necesario:



Así pues, la afirmación es falsa.

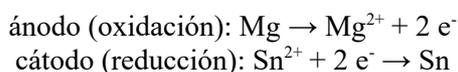
44.- Una pila electroquímica se representa por: Mg | Mg²⁺ (1 M) || Sn²⁺ (1 M) | Sn.

- a) Dibuje un esquema de la misma indicando el electrodo que hace de ánodo y el que hace de cátodo.
- b) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila.
- c) Indique el sentido del movimiento de los electrones por el circuito exterior.

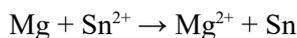


a) Observar el esquema de la izquierda. El ánodo, o electrodo negativo, es aquel donde tiene lugar la oxidación. En la figura, sería el electrodo de magnesio. El cátodo, o electrodo positivo, es aquel donde tiene lugar la reducción. En la figura, sería el electrodo de estaño.

b) Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo (o semipila) son las siguientes:



La reacción global de la pila será:

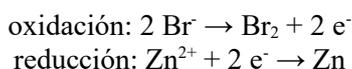


c) Los electrones se mueven desde el ánodo, donde son liberados por el Mg en la oxidación, hasta el cátodo, donde son capturados por el Sn^{2+} en la reducción, depositándose estaño metálico en dicho electrodo.

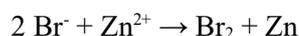
45.- a) ¿Tiene el Zn^{2+} capacidad para oxidar el Br^- a Br_2 en condiciones estándar? Razone la respuesta. Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$.

b) Escriba, según el convenio establecido, la notación simbólica de la pila que se puede formar con los siguientes electrodos: Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$); Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$).

a) Las dos semirreacciones redox que tienen lugar serían las siguientes:



La reacción global sería la siguiente:



El potencial de dicho proceso se calcula de la manera siguiente:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,76 - 1,06 = -1,82 \text{ V}$$

El valor negativo nos indica que la reacción redox no es espontánea. Podíamos haber llegado a la misma conclusión teniendo en cuenta que el bromo tiene mayor potencial de reducción que el cinc, por lo que en presencia de éste el bromo siempre se reducirá, nunca se oxidará.

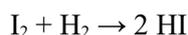
b) El cobre es la sustancia con mayor potencial estándar de reducción, por lo que se tratará del cátodo o polo positivo de la pila. Así pues, la notación de la pila formada, escribiendo primero la oxidación y a continuación la reducción, será la siguiente:

$$\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) || \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) | \text{Cu(s)} \quad E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

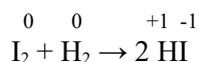
46.- Cuando el I_2 reacciona con gas hidrógeno, se transforma en yoduro de hidrógeno:

- Escriba el proceso que tiene lugar, estableciendo las correspondientes semirreacciones redox.**
- Identifique, razonando la respuesta, la especie oxidante y la especie reductora.**
- ¿Cuántos electrones se transfieren para obtener un mol de yoduro de hidrógeno según el proceso redox indicado? Razone la respuesta.**

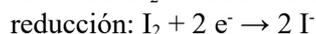
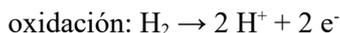
a) El proceso que tiene lugar es el siguiente:



Para escribir las semirreacciones redox que tienen lugar, indicamos los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en la reacción:

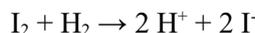


Observar que el yodo se reduce (disminuye su nº de oxidación) y el hidrógeno se oxida (aumenta su nº de oxidación); las semirreacciones redox que tienen lugar son:



b) De acuerdo con lo dicho en el apartado anterior, si el yodo se reduce, entonces el I_2 será la especie oxidante y el H_2 , al oxidarse, será la especie reductora.

c) El proceso redox global que tiene lugar es el siguiente:



Observar que para que se formen 2 moles de HI se transfieren 2 moles de electrones; por tanto, para obtener 1 mol de HI se transferirá 1 mol de electrones.

PROBLEMAS

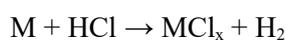
47.- Una muestra de un metal se disuelve en ácido clorhídrico y se realiza la electrólisis de la disolución. Cuando han pasado por la célula electrolítica 3215 C, se encuentra que en el cátodo se han depositado 1'74 g de metal. Calcule:

a) La carga del ión metálico.

b) El volumen de cloro desprendido medido en condiciones normales.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$; masa atómica del metal = $157'2$.

a) Sea M el metal y x su nº de oxidación; cuando se disuelve en HCl, tendrá lugar la siguiente reacción (sin ajustar):



En disolución acuosa, esta sal se disocia según:



A partir de las leyes de Faraday de la electrolisis podemos calcular la masa equivalente del metal:

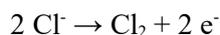
$$\frac{96500 \text{ C}}{3215 \text{ C}} = \frac{1 \text{ eq M}}{1'74 \text{ g}} \Rightarrow 1 \text{ eq M} = 52'227 \text{ g}$$

La masa atómica del metal es $157'2$; por tanto, un equivalente de dicho metal será:

$$1 \text{ eq M} = \frac{\text{M}}{\text{n}^\circ \text{e}} = \frac{157'2}{x} = 52'227 \text{ g} \Rightarrow \boxed{x = 3}$$

Así pues, la carga del ión metálico será +3.

b) El cloro se desprende en el ánodo (polo positivo), donde tiene lugar la siguiente semirreacción de oxidación:



Del proceso anterior deducimos que, como se liberan 2 electrones por cada molécula de cloro, el nº de moles de cloro liberado será igual a:

$$\text{n}^\circ \text{ moles} = \text{n}^\circ \text{ eq} \cdot \text{n}^\circ \text{e}^-$$

pues sabemos que la masa equivalente de una sustancia se halla dividiendo su masa molar entre el nº de electrones intercambiados por dicha sustancia en el proceso redox en que participa.

A partir de la ley de Faraday calculamos el nº de equivalentes de cloro que se liberan:

$$\frac{96500 \text{ C}}{3215 \text{ C}} = \frac{1 \text{ eq Cl}_2}{x} \Rightarrow x = 0'033 \text{ eq Cl}_2$$

De acuerdo con lo dicho antes, el nº de moles de cloro liberados será 0'066; el volumen que ocupan estos moles de cloro gaseoso medido en c.n. será el siguiente:

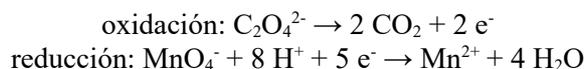
$$\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{0'066 \text{ moles Cl}_2} = \frac{22'4 \text{ L}}{x} \Rightarrow x = 1'49 \text{ L de Cl}_2$$

48.- En una valoración, 31'25 mL de una disolución 0'1 M de Na₂C₂O₄ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17,38 mL de una disolución de KMnO₄ de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a CO₂ y el permanganato a Mn²⁺:

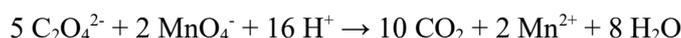
- Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.
- Calcule la concentración de la disolución de KMnO₄.

Datos: Masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55.

a) Teniendo en cuenta que el oxalato pasa a CO₂ y que el permanganato pasa a Mn²⁺, tendremos las siguientes semirreacciones de oxidación y reducción:



Multiplicando la primera ecuación por 5 y la segunda por 2, de manera que los electrones intercambiados sean los mismos, tendremos la ecuación iónica siguiente:



b) De acuerdo con la ecuación iónica anterior, por cada 5 moles de oxalato de sodio reaccionan 2 moles de permanganato de sodio; calculamos en primer lugar el nº de moles de oxalato de que disponemos:

$$M = \frac{n_s}{V(1) \text{ disolución}} \Rightarrow n_s = 0'1 \cdot 0'03125 = 3'125 \cdot 10^{-3} \text{ moles Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

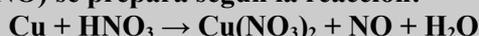
La estequiometría de la reacción nos indica que:

$$\frac{5 \text{ moles Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{3'125 \cdot 10^{-3} \text{ moles Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{2 \text{ moles KMnO}_4}{x} \Rightarrow x = 1'25 \cdot 10^{-3} \text{ moles KMnO}_4$$

La molaridad de la disolución de permanganato será:

$$M = \frac{n_s}{V(1) \text{ disolución}} = \frac{1'25 \cdot 10^{-3}}{0'01738} = 0'072 \text{ M}$$

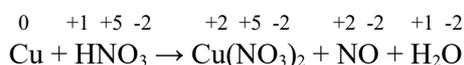
49.- El monóxido de nitrógeno (NO) se prepara según la reacción:



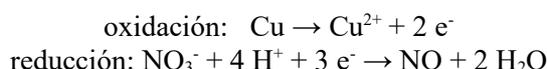
- a) Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.
 b) Calcule la masa de cobre que se necesita para obtener 0'5 L de NO medidos a 750 mm de Hg y 25 °C.

Datos: R = 0'082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹. Masa atómica: Cu = 63'5.

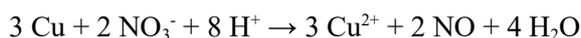
a) En primer lugar, indicamos los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en la reacción:



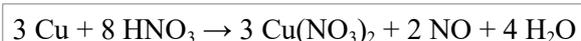
Observamos que el cobre se oxida, pues aumenta su n° de oxidación, y que el ácido nítrico se reduce, pues disminuye su n° de oxidación. Las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar son las siguientes:



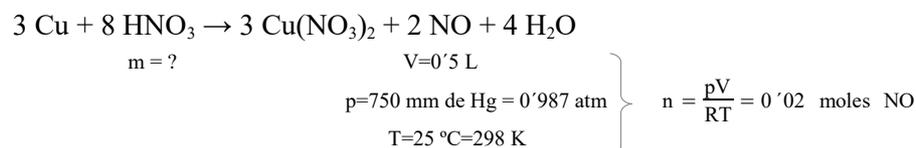
Multiplicando la primera ecuación por 3 y la segunda por 2 para que el n° de electrones que se liberan en la oxidación sea el mismo que el n° de electrones que se necesita en la reducción, tendremos la siguiente ecuación iónica:



Finalmente, la ecuación molecular ajustada será:



b) Volvemos a escribir la reacción y escribimos lo que nos piden y los datos que nos dan:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción redox ajustada en el apartado anterior, por cada 3 moles de Cu que reaccionan se obtienen 2 moles de NO:

$$\frac{3 \text{ moles Cu}}{x} = \frac{2 \text{ moles NO}}{0'02 \text{ moles NO}} \Rightarrow x = 0'03 \text{ moles Cu}$$

Finalmente, la masa de cobre que se necesita será:

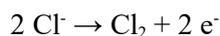
$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \cdot M = 0'03 \text{ moles} \cdot 63'5 \text{ g/mol} = 1'92 \text{ g de Cu}$$

50.- Se hace pasar una corriente eléctrica de 6'5 amperios a través de una celda electrolítica que contiene NaCl fundido hasta que se obtienen 1'2 litros de Cl₂, medido en condiciones normales. Calcule:

- a) El tiempo que ha durado la electrolisis.
 b) La masa de sodio depositado en el cátodo durante ese tiempo.

Datos: F = 96500 C. Masa atómica: Na = 23.

a) El cloro se obtiene en el ánodo (polo positivo) a partir del siguiente proceso de oxidación:



En primer lugar, calculamos el nº de moles de cloro que se desprenden en el ánodo:

$$\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{x} = \frac{22'4 \text{ L}}{1'2 \text{ L Cl}_2} \Rightarrow x = 0'054 \text{ moles de Cl}_2$$

Ahora bien, sabemos que el nº de moles y el nº de equivalentes de una sustancia que se oxida o reduce en un proceso redox están relacionados de la manera siguiente:

$$\text{n}^\circ \text{ eq} = \text{n}^\circ \text{ moles} \cdot n$$

siendo “n” el nº de electrones que la sustancia gana o pierde si se reduce o se oxida. En el caso del cloro, $n = 2$, por lo que el nº de equivalentes de cloro que se liberan en el ánodo será $0'107 \text{ eq}$.

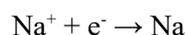
De acuerdo con las leyes de Faraday de la electrolisis, tendremos que:

$$\frac{96500 \text{ C}}{q} = \frac{1 \text{ eq Cl}_2}{0'107 \text{ eq Cl}_2} \Rightarrow q = 10339'29 \text{ C}$$

Como la intensidad de la corriente es de $6'5 \text{ A}$, el tiempo que ésta debe estar circulando a través de la cuba electrolítica será:

$$I = \frac{q}{t} \Rightarrow t = \frac{q}{I} = \frac{10339'29}{6'5} = \boxed{1590'66 \text{ s}}$$

b) Para calcular la masa de sodio que se deposita en el cátodo (polo negativo) de acuerdo con la siguiente reacción de reducción:



comenzamos calculando la masa equivalente del sodio:

$$1 \text{ eq Na} = \frac{M}{\text{n}^\circ \text{ e}} = \frac{23}{1} = 23 \text{ g}$$

Volviendo a aplicar las leyes de Faraday de la electrolisis, obtenemos:

$$\frac{96500 \text{ C}}{10339'29 \text{ C}} = \frac{1 \text{ eq Na}}{x} \Rightarrow x = \boxed{2'46 \text{ g de Cu}}$$