

REACCIONES REDOX

REACCIÓNS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. PROCESOS REDOX

☞ **Oxidación** transformación na que a especie química **perde electróns**, co que diminúe a súa carga negativa ou aumenta a positiva. **Aumenta o seu estado de oxidación.**

☞ **Redución** transformación na que a especie química **gaña electróns**, co que aumenta a súa carga negativa ou diminúe a positiva. **Diminúe o seu estado de oxidación.**

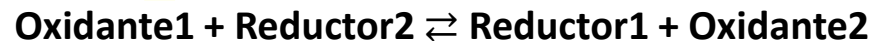
O concepto de oxidación-redución leva implícito a existencia de **pares redox**: **se unha especie gaña electróns e se reduce, outra debe perderlos e oxidarse.**

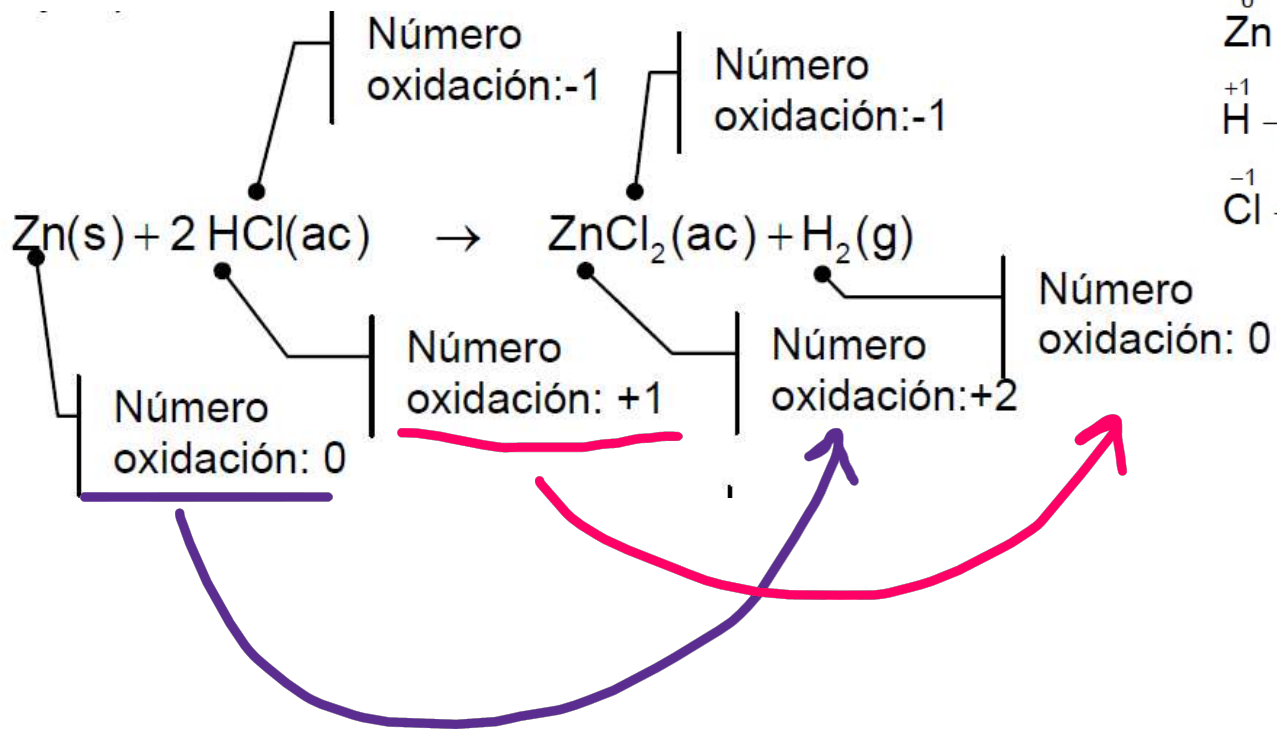
Á especie que os perde e se oxida denomínase **reductora**, xa que é a responsable de que a outra especie se reduza ao gañar os electróns que a especie reductora lle da.

Á especie que os gaña e se reduce denomínase **oxidante**, xa que é a responsable de que a outra especie se oxide ao perder os electróns que esa especie gaña.

A especie que **se oxida** reduce á outra e **é reductora**, perde electróns, gaña carga positiva.

A especie que **se reduce** oxida á outra e **é oxidante**, gaña electróns, diminúe carga positiva.





$\overset{0}{\text{Zn}} \rightarrow \overset{+2}{\text{Zn}}$ Oxídase, polo tanto é o axente reductor.
 $\overset{+1}{\text{H}} \rightarrow \overset{0}{\text{H}_2}$ Redúcese, polo tanto é o axente oxidante.
 $\overset{-1}{\text{Cl}} \rightarrow \overset{-1}{\text{Cl}}$ Non se oxida nin se reduce

| | Que fai? | Como? | Resultado |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| REDUTOR | Reduce ao oxidante | Perdendo electróns | Oxídase (aumenta o e.o) |
| OXIDANTE | Oxida ao reductor | Gañando electróns | Redúcese (diminúe o e.o) |

NÚMEROS DE OXIDACIÓN

O **número de oxidación** é o número que nos indica a carga real ou ficticia que tería cada átomo se estivese constituído por ións.

Regras para o cálculo do número de oxidación

- Nos ións dun átomo coincide coa carga do ión. Exemplo no Ca^{2+} o n.o. é +2.
- O de calquera elemento libre é cero, independentemente que sexan átomos aillados (Fe), moléculas diatómicas (H_2) ou moléculas poliatómicas (O_3).
- O do flúor é sempre -1, para o resto dos halóxenos tamén será -1 cando forma haluros.
- Para o osíxeno é -2, excepto nos peróxidos que é -1, ou se está combinado co flúor que será +2.
- Para o hidróxeno é +1, excepto nos hidruros metálicos que é -1.
- O dos metais alcalinos é +1, o dos alcalinotérreos é +2 e o do aluminio é +3.
- Hai elementos que poden ter distinto número de oxidación segundo o composto do que formen parte. Neste caso hai que ter en conta que a suma alxébrica dos números de oxidación de todos os átomos que forman a molécula é cero, e se se trata dun ión, igual á carga deste.

O concepto de número de oxidación permite facer unha nova definición dos conceptos de oxidación e redución.

Oxidación: aumento do número de oxidación.

Redución: diminución do número de oxidación.

NÚMEROS DE OXIDACIÓN

| Número de oxidación | Elementos |
|--|------------------------------|
| + 1 | Li, Na, K, Rb, Cs y Ag |
| +2 | Be, Mg, Ca, Sr, Ba ; Zn y Cd |
| +3 | Al |
| +1, +2 | Cu y Hg |
| +1, +3 | Au |
| +2 , +3 | Fe, Co, Ni |
| +2, +3, +6 (cromatos y dicromatos) | Cr |
| +2 , +3, (+4), +6 (manganatos), +7 (permanganatos) | Mn |
| +2, +4 | Pt, Pb, Sn |

METAIS

NON METAIS

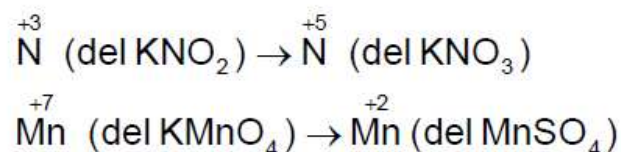
| Número de oxidación | Elementos |
|------------------------|--------------|
| -1 (fluoruros) | F |
| - 1 (hidruros), +1 | H |
| - 2, (-1 en peróxidos) | O |
| -2 , +4 , +6 | S, Se, Te |
| - 3, +3, +5, | N, P, As, Sb |
| - 4 , +4, (+2 en CO) | C, Si |
| -1, +1, +3, +5, +7 | Cl, Br, I |

AXUSTE DE REACCIÓNS REDOX POLO MÉTODO DO IÓN-ELECTRÓN

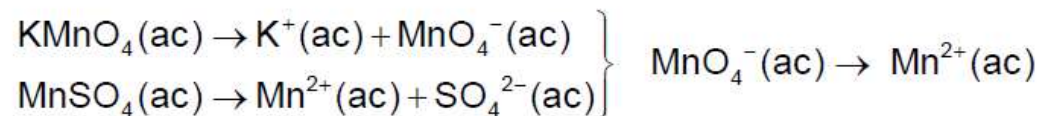
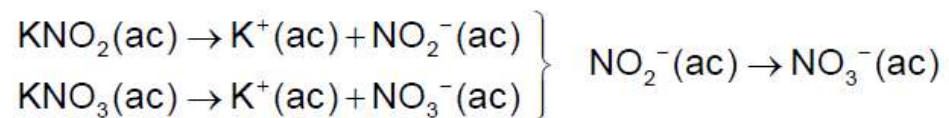
● Axuste en medio ácido



1. **Determinar cales son os elementos que sofren cambios no seu número de oxidación**, para isto é preciso coñecer o número de oxidación de todas as especies que participan na reacción.



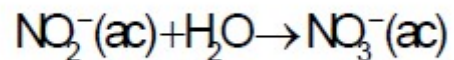
2. **Escribir as semirreaccións** correspondentes as dúas especies que cambiaron de número de oxidación en **forma iónica**.



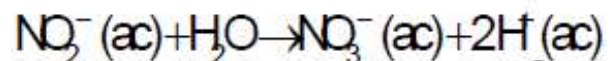
3. Axustar cada unha das dúas semirreaccións

- Primeiro axústanse os elementos distintos do O e H.
- Segundo axústanse os osíxenos engadindo auga.
- Terceiro axústanse os H engadindo H⁺.
- Por último axústanse as cargas sumando electróns.

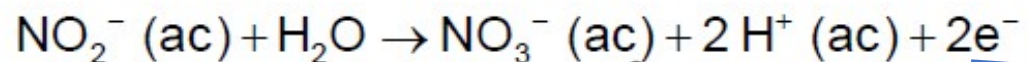
O N está igualado en ambos lados.



Engádense unha molécula de auga para axustar os osíxenos

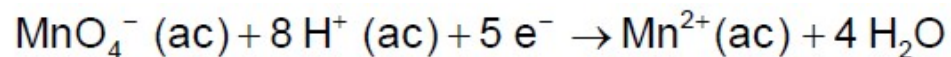


Engádense dous H⁺ para axustar os hidróxenos

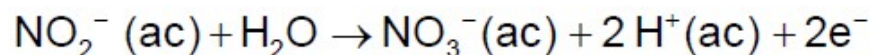


Engádense 2 electróns para axustar as cargas

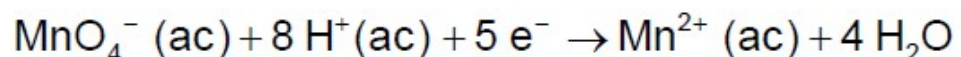
Seguindo os mesmos pasos coa outra semirreacción quedaría



Semirreacciones axustadas

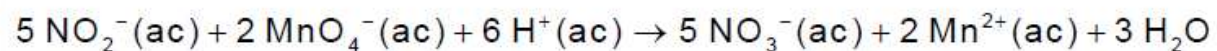
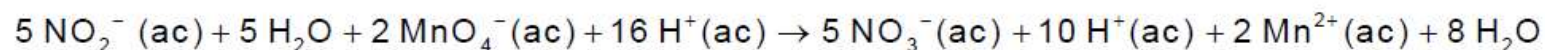
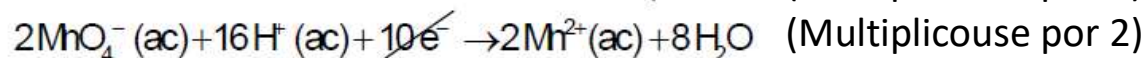
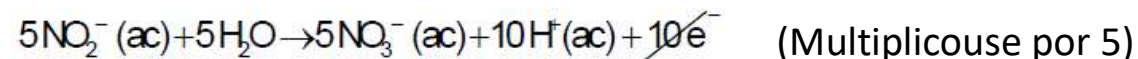


Reacción de oxidación. O KNO_3 é o axente reductor



Reacción de reducción. O KMnO_4 é o axente oxidante.

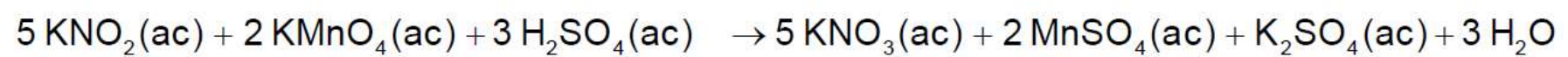
4. **Sumar ambas ecuacións** garantindo que o **número de electróns perdidos na oxidación sexa os mesmo que os gañados na reducción**, par o cal se pode multiplicar as ecuacións polos números adecuados.



Ecuación iónica axustada

5. Trasladar os coeficientes da ecuación iónica á molecular.

Ecuación molecular axustada

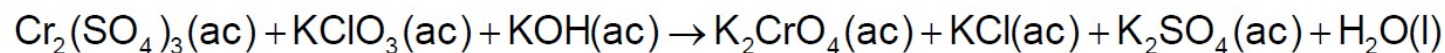


Páxina 301 exercicios 1,2,3 e 4

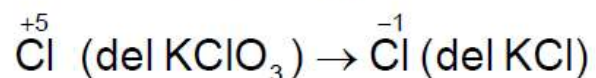
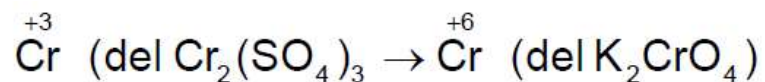
AXUSTE DE REACCIÓNS REDOX POLO MÉTODO DO IÓN-ELECTRÓN

● Axuste en medio básico

Os primeiros pasos son os mesmos que en medio ácido, pero no momento de axustar os osíxenos engadir o dobre de números de ións hidroxilo (OH-) necesarios e para igualar os hidróxenos emprégase auga.



As substancias que cambian de número de oxidación son:



Semirreacciones

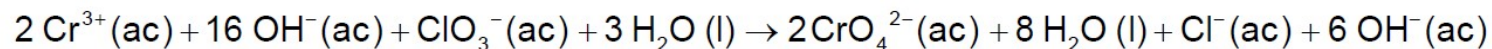
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$ Precísanse 4 O no primeiro membro, polo tanto engádense 8 OH⁻ no primeiro membro e 4 H₂O no segundo.

$\text{ClO}_3^{-}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}^{-}(\text{ac})$ Precísanse 3 O no segundo membro, polo tanto engádense 6 OH⁻ no segundo membro e 3 H₂O no primeiro.

$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 8 \text{OH}^{-}(\text{ac}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^{-}$. Reacción oxidación, o axente redutor é $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

$\text{ClO}_3^{-}(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cl}^{-}(\text{ac}) + 6 \text{OH}^{-}(\text{ac})$.

Reacción de redución, o axente oxidante é o KClO_3



$2 \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 10 \text{OH}^{-}(\text{ac}) + \text{ClO}_3^{-}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}^{-}(\text{ac})$. | Reacción iónica axustada



Reacción
molecular
axustada

Axusta as seguintes reaccións en medio básico

- a) O iodo reacciona en medio básico (NaOH) con sulfito de sodio, para dar ioduro de sodio e sulfato de sodio.
- b) O nitrato de potasio reacciona con dióxido de manganeso e hidróxido de potasio para producir nitrito de potasio, permanganato de potasio e auga.
- c) O permanganato de potasio reacciona co ioduro de potasio e co hidróxido de potasio para obter manganato de potasio, iodato de potasio e auga.

ESTEQUIOMETRÍA DAS REACCIÓNS REDOX.

Exercicios

1. Cando se mestura disolucións acuosas de permanganato de potasio, KMnO_4 , e de ácido clorhídrico, HCl , fórmase cloro gasoso, Cl_2 , cloruro de manganeso(II), MnCl_2 , cloruro de potasio; KCl , e auga.

a) Escribir e axustar a reacción en forma iónica e molecular polo método do ion-electrón e indique o axente oxidante e o axente redutor.

b) Calcular o volume de $\text{Cl}_2(\text{g})$, medido en condicións normais, que se obtén a partir de 100 mL de disolución acuosa 0,2 M de permanganato de potasio, se reacciona todo o anión permanganato presente na disolución

2. O dicromato de potasio [heptaoxidocromato (VI) de potasio] reacciona co sulfato de ferro (II) [tetraoxosulfato (VI) de ferro (II)] en medio ácido sulfúrico, dando sulfato de ferro (III) [tetraoxosulfato (VI) de ferro (III)], sulfato de cromo (III) [tetraoxosulfato (VI) de cromo (III)], sulfato de potasio [tetraoxosulfato de potasio] e auga. a) Axustar a reacción. b) Indicar que especie se oxida e cal se reduce. c) Cantos gramos de sulfato de cromo (III) poderán obterse a partir de gramos de dicromato de potasio se o rendemento é do 60%? (c) 4 g)

3. De 1 L dunha disolución acuosa de cloruro de ferro (III) tómanse 100 mL e fanse reaccionar, en medio cunha disolución 0,35 M de dicromato de potasio, sendo necesarios 64,4 mL desta última para completar a oxidación. Sabendo que nesta reacción o Fe(II) se oxida a Fe(III) e o ión dicromato se reduce a Cr(III) : a) Formula e axusta, polo método do ión – electrón, a ecuación da reacción; b) Calcular a molaridade da disolución de cloruro de ferro (III). (b) 1,4 M)

4. O KMnO_4 en presenza de H_2SO_4 transforma o FeSO_4 en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, formándose tamén K_2SO_4 , MnSO_4 e auga:
Axustar a reacción molecular; b) Cantos cm^3 de disolución de KMnO_4 0,5 M serán necesarios para reaccionar con 2,4 gramos de FeSO_4 ? (b) $6,3 \text{ cm}^3$)

Páxina 301 exercicio 7

Páxina 302 exercicio 9

Páxina 313 exercicios 3 , 5

VALORACIONES REDOX

Nas valoracións redox emprégase unha reacción de oxidación-redución para determinar a concentración dun dos compostos implicados (oxidante ou reductor), si se coñece exactamente a concentración do outro.

Nas valoracións redox emprégase unha disolución de concentración coñecida (disolución patrón ou valorante), que se agrega lentamente, mediante unha bureta, a un volume coñecido da disolución da cal se quere saber a súa concentración ata completar a reacción de oxidación-redución.

Para determinar o final da valoración emprégase un indicador redox, que nos sinalará cun brusco cambio de cor o final do proceso.

Unha valoración redox moi corrente son as *permanganimetrías*, que usan permanganato de potasio como valorante.

O permanganato de potasio, presenta unha cor violeta intensa en disolución acuosa, redúcese a Mn^{2+} en medio ácido. As sales de Mn^{2+} son incoloras. Esta diferenza permite que el propio permanganato sirva como indicador nas permanganimetrías

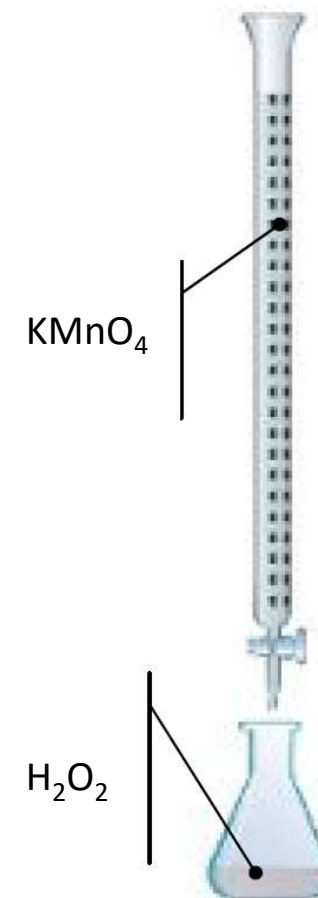
EXEMPLO DE PERMANGANIMETRÍA. VALORACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓXENO CON PERMANGANATO DE POTASIO

Como valorante emprégase o permanganato de potasio (**color violeta intenso**). No matrazponse a auga osixenada a valorar acidulada con ácido sulfúrico. A medida que se agrega o permanganato a auga osixenada producirase a correspondente reacción redox que consiste na redución, en medio ácido, do Mn^{7+} a Mn^{2+} , **que é incoloro**

Polo tanto, **mentras exista peróxido de hidróxeno no matraz a disolución permanecerá incolora**. Cando todo o peróxido de hidróxeno reaccione, a adición da próxima gota de permanganato **fará que a disolución adquira un tono rosado** (debido ao permanganato que non reacciona), que indicará o fin da valoración.

Sabendo a concentración do valorante e o volume gastado, pódese calcular o número de moles de H_2O_2 presentes na mostra e a partir de ahí determinar a súa concentración

Reacción que ten lugar



Exemplo valoración

Supoñer que a concentración do permanganato é 0,2 M e que se gastan 18,0 mL para valorar 10,0 mL da mostra de auga osixenada.

A reacción que ten lugar é a seguinte: $5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2 \text{KMnO}_4(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{MnSO}_4(\text{ac}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{ac})$

- Moles de auga osixenada nos 10,0 mL da mostra

$$18,0 \text{ mL disol KMnO}_4 \frac{0,2 \text{ moles KMnO}_4}{1000 \text{ mL disolución}} \frac{5 \text{ moles H}_2\text{O}_2}{2 \text{ moles KMnO}_4} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2\text{O}_2$$

- Molaridade da auga osixenada

$$\frac{9 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2\text{O}_2}{10 \text{ mL disol}} \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L diso}} = 0,90 \text{ M}$$

- Concentración en % en masa da auga osixenada (densidade 1 g/mL)

$$\frac{0,9 \text{ moles H}_2\text{O}_2}{1000 \text{ mL disol}} \frac{34,0 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \frac{1 \text{ mL disol}}{1 \text{ g disol}} \frac{100 \text{ g disol}}{100 \text{ g disol}} = 3,1 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{100 \text{ g disol}} = 3,1\%$$

- Concentración en volumes de O_2 . A concentración, medida en volumes indica os litros de O_2 , medidos en condicións normais, que desprende un litro de disolución segundo: $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

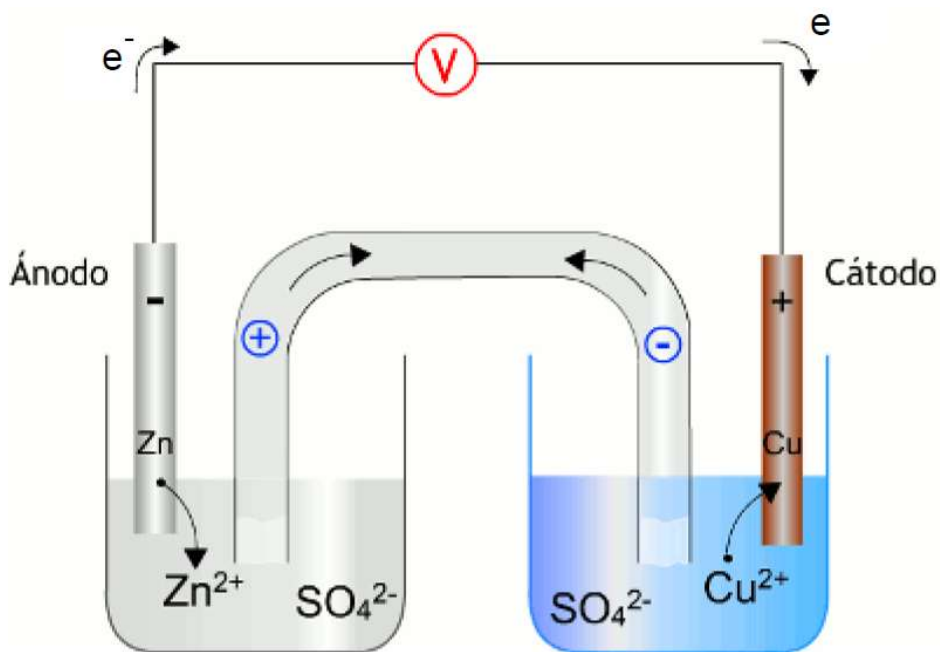
$$\frac{0,9 \text{ moles H}_2\text{O}_2}{1 \text{ L disol}} \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \frac{22,4 \text{ LO}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 10,1 \frac{\text{LO}_2}{\text{L disol}} = 10,1 \text{ Vol}$$

1. Unha mostra dun mineral de ferro que pesa 1,2 g disólvese en ácido clorhídrico acuoso e todo o ferro transfórmase en Fe^{2+} (ac). A continuación, esta disolución valórase con 28,7 mL dunha disolución de dicromato de potasio de concentración 0,5 M, proceso no que todo o cromo se converte en Cr^{3+} (ac). Cal é a porcentaxe de masa de ferro na mostra mineral? (40 %)
2. Para valorar unha disolución de auga osixenada tomamos 10 mL da disolución e engadimos auga destilada ata obter un volume de 50 mL. Engadimos ao conxunto 10 mL de ácido sulfúrico 5 M e valoramos fronte a unha disolución de permanganato de potasio 0,5 M. Comprobamos que se requiren 9,3 mL da mesma. Cal é o volume de osíxeno activo da auga osixenada? (2,646 volumes)

ELECTROQUÍMICA. PILAS E ELECTROLISE.

Electroquímica parte da química que estuda a relación entre as reaccións redox e a electricidade. Estuda os procesos nos que se emprega unha reacción redox para producir corrente eléctrica (**pilas**) e os que se emprega corrente eléctrica para producir un proceso redox (**electrólise**).

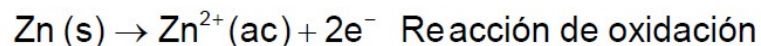
Unha **pila** ou **cela galvánica** é un dispositivo que produce corrente eléctrica continua a partir dun proceso redox, é dicir, transforma enerxía química en enerxía eléctrica. Un exemplo destas é a **pila Daniell**, formada por un eléctrodo de cinc en contacto con sulfato de cinc e un eléctrodo de cobre en contacto con sulfato de cobre (II).



A montaxe experimental consiste en separar físicamente as semirreaccións de oxidación e redución que se conectan cun tubo en U, *ponte salina*, que contén un electrólito cuxos ións non reaccionen cos eléctrodos ou coas disolucións.

Este permite a circulación dos ións dun vaso a outro sen que se mesturen as disolucións, para isto tápase ambas ramas do tubo con algodón. A súa misión é cerrar o circuíto e manter a neutralidade eléctrica de ambos vasos. Os electróns circulan do polo negativo ao positivo a través do condutor que os conecta. O voltímetro detecta a diferenza de potencial entre ambos vasos.

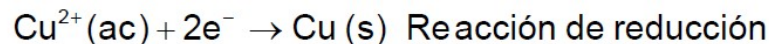
- **No vaso da esquerda** introdúcese un eléctrodo de cinc nunha disolución de ZnSO_4 producíndose a oxidación de Zn a Zn^{2+} segundo a reacción



Debido á perda de electróns polos átomos de cinc acumúlase carga negativa no eléctrodo co que adquire un potencial negativo. O metal irase disolvendo pouco a pouco debido a que se transforma en ións Zn^{2+} que pasan á disolución.

Nunha pila o eléctrodo negativo denomínase ánodo e é onde se produce a oxidación.

- **No vaso da dereita** introdúcese un electrodo de cobre nunha disolución de CuSO_4 producíndose a redución de Cu^{2+} a Cu metálico segundo a reacción



Como o eléctrodo está a un potencial positivo respecto ao electrodo de cinc, os electróns flúen cara el, consumíndose para reducir os ións Cu^{2+} , o que mantén a diferenza de potencial entre ambos eléctrodos. O cobre metálico depositarase sobre o eléctrodo de cobre.

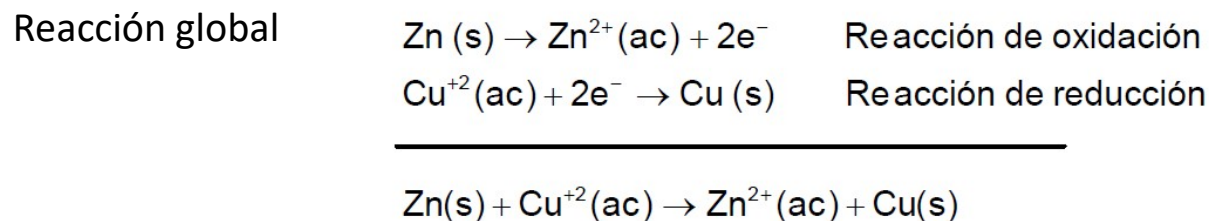
Nunha pila o eléctrodo positivo denomínase cátodo e é no que ten lugar a redución.

A ponte salina conecta ambos vasos e está chea dunha disolución dun electrólito (KCl). Os algodóns que cerran ambas bocas impiden que as disolucións se mesturen permitindo, que os ións circulen dun vaso a outro.

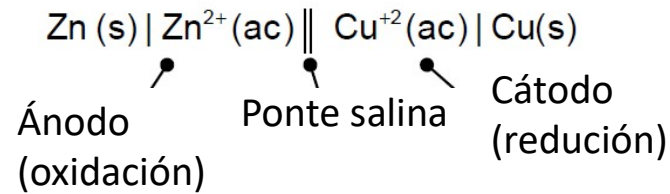
No vaso da esquerda (Zn | ZnSO₄) aparecen ións Zn²⁺ na disolución. Esta, polo tanto, adquirirá un exceso de carga positiva que impediría que novos ións positivos se incorporen á disolución. Isto evítase porque dende a ponte salina inxéctanse ións negativos que manteñen a neutralidade da disolución de sulfato de cinc.

No vaso da dereita (Cu | CuSO₄) ocorre o contrario: ao retirarse ións Cu²⁺ da disolución, esta adquirirá un exceso de carga negativa (debido a la presencia de iones SO₄²⁻) impedindo que os ións Cu²⁺ se descarguen no electrodo. A ponte salina subministra ións positivos que, ao pasar á disolución de sulfato de cobre, manteñen a neutralidade da mesma.

O efecto neto da ponte é establecer una comunicación entre ambos vasos e "cerrar o circuíto", facendo posible a circulación dos electróns polo circuíto exterior.



Notación abreviada



De forma xeral a notación abreviada dunha pila escríbese de esquerda a dereita da seguinte forma:

Ánodo | Disolución anódica || Disolución catódica | Cátodo

A raia vertical indica un cambio de fase, unha dobre raia vertical indica un tabique poroso ou ponte salina.

A diferenza de potencial entre ambos eléctrodos, medido directamente cun voltímetro conectado aos polos, coincide coa forza electromotriz da celda (E). ***A forza electromotriz (fem) depende da natureza dos eléctrodos, da concentración das disolucións e da temperatura. Por iso, as fem tabúlanse en condicións estándar: concentración 1,0 M y 25 °C y se notan como E⁰.***

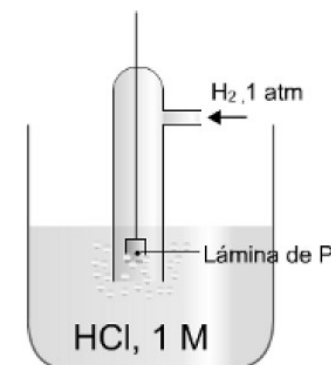
POTENCIAIS REDOX

Cando se constrúe unha pila e se mide a diferenza de potencial (fem) que proporciona, determínase a diferenza de potencial entre ambos eléctrodos, pero podería ser moi útil coñecer os potenciais de cada un dos eléctrodos, para o cal é necesario fixar ***un eléctrodo de referencia ao cal se lle asigna un potencial cero de maneira convencional.***

O ***eléctrodo estándar de hidróxeno*** é o eléctrodo de referencia.

Consta de hidróxeno gasoso a presión de 1 atm que é adsorbido sobre unha placa de platino. O conxunto somerxese nunha disolución acuosa de HCl 1,0 M a unha temperatura de 25 °C. Nestas condicións (condicións estándar) tómase como cero o potencial de redución da reacción:

- Como ánodo: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad E^0 = 0,00 \text{ V}$
- Como cátodo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad E^0 = 0,00 \text{ v}$



Combinando o eléctrodo estándar de hidróxeno con outros eléctrodos pódese tabular os potenciais normais de redución para cada un deles, xa que ***a forza electromotriz estándar da célula pódese calcular sumando os potenciais estándar do cátodo (redución) e o ánodo (oxidación).***

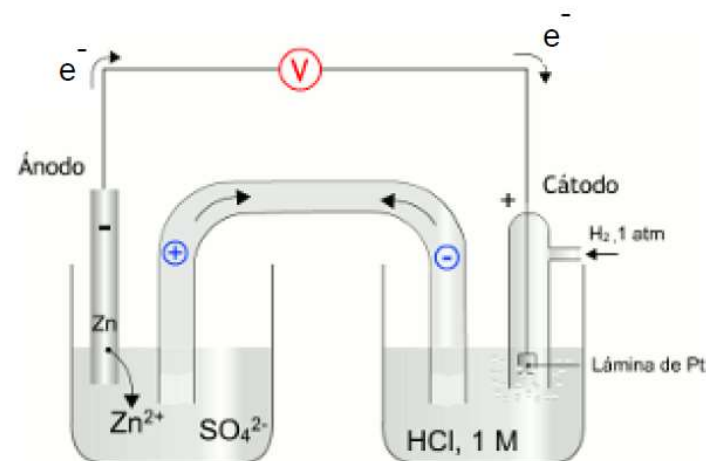
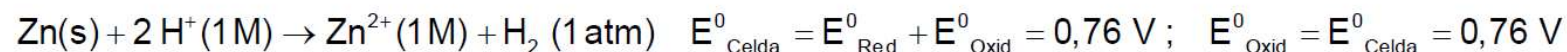
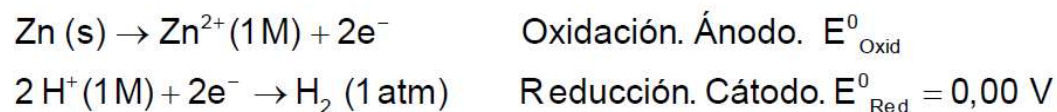
POTENCIAIS REDOX

O potencial de redución estándar dun eléctrodo representa a tendencia que ten ese eléctrodo a reducirse fronte a un eléctrodo estándar de hidróxeno.

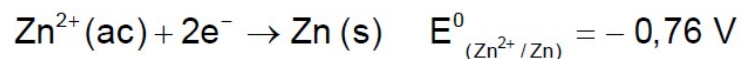
- Os eléctrodos que teñen potencial de redución negativo manifestan menos tendencia a reducirse que o hidróxeno.
- Canto máis **negativo** sexa o potencial de redución dun eléctrodo, **máis tendencia terá a oxidarse**, e polo tanto, **maior será o seu poder redutor**. O elemento con potencial máis negativo é Li^+/Li , polo tanto é o mellor redutor.
- Canto máis **positivo** sexa o potencial de redución dun eléctrodo, **máis tendencia terá a reducirse** e , polo tanto **maior será o seu poder oxidante**. O elemento con maior potencial é o $\text{F}_2/2\text{F}^-$, polo tanto é o mellor oxidante.
- Serán atacados polos ácidos, oxidándose, os elementos que teñen potencial negativo, xa que ao ser cero o potencial do ión H^+ , será este o que se reduce desprendéndose hidróxeno.

Se temos dúas semipilas e ningunha delas constitúe un eléctrodo normal de hidróxeno, cabe deducir, basándose no anterior, que a redución se producirá na semipila de maior potencial de redución, mentres que a oxidación producirase na semipila de menor potencial de redución.

POTENCIAIS REDOX



Desta forma poden tabularse os potenciais de redución dos diferentes elementos



Táboa páxina 284

Táboa páxina 296

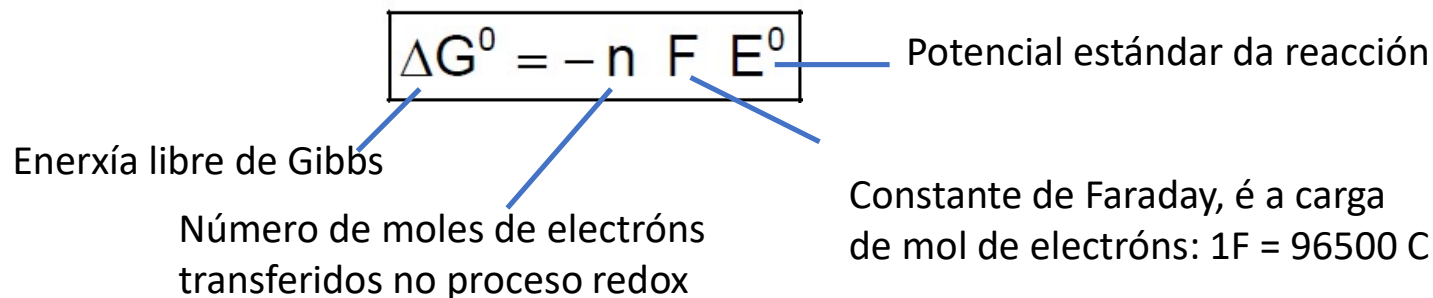
As semirreaccións que na táboa presentan **potenciais de redución positivos** presentan unha **maior tendencia que o hidróxeno a reducirse**. Polo contrario as semirreaccións que presentan un **potencial de redución negativo** teñen unha **menor tendencia que o hidróxeno a reducirse**.

De forma xeral se enfrentamos dúas semirreacciones calquera podemos predicir como sería a reacción resultante:

Reducirase o que presente un maior potencial de redución.

Oxidarse o que presente un potencial de redución menor.

Existe unha relación entre o potencial estándar dunha reacción e a enerxía libre estándar de Gibbs que nos indica a espontaneidade ou non dunha reacción.



Se $E^0 > 0$ $\Delta G^0 < 0$; reacción espontánea

Exercicios

1. Consultando os potenciais da táboa, indicar de forma razoada se, a 25 °C, son verdadeiras ou falsas as seguintes afirmacións:

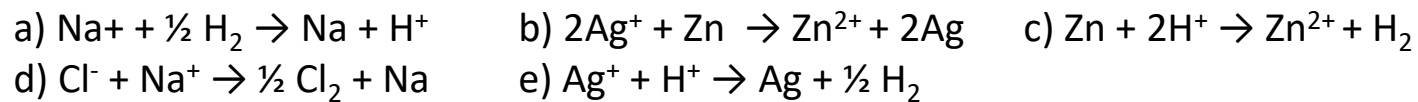
- a) En disolución acuosa 1 M, os ións Fe^{3+} oxidan aos ións I^- a I_2 , reducíndose os ións Fe^{3+} a Fe^{2+} .
- b) En disolución acuosa e 1 M, os ións Fe^{3+} oxidan os ións Br^- a Br_2 , reducíndose eles a Fe^{2+} .
- c) O ácido sulfúrico diluído reacciona co cobre e despréndese hidróxeno.
- d) En disolución acuosa e medio ácido, os ións MnO_4^- oxidan os ións Ce^{3+} a Ce^{4+} .
- e) O ácido sulfúrico diluído reacciona co ouro e obtense sulfato de ouro (III) con desprendemento de hidróxeno.
- f) O sodio é moi redutor e o flúor un poderoso oxidante.
- g) O ácido clorhídrico reacciona co manganeso e despréndese hidróxeno.

2. Predí si se producirá unha reacción espontánea nos seguintes casos:

- a) Cando se introduce un arame de prata nunha disolución de sulfato de cinc.
 - b) Cando se emprega unha culler de aluminio para axitar unha disolución de nitrato de ferro (II)
- $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

3. Disponse dunha espátula de aluminio para traballar no laboratorio. Hai algún problema en empregala para manipular unha disolución de cloruro de calcio? E para manipular unha disolución de sulfato de cinc?

4. Sabendo que os potenciais de redución dos sistemas: Na^+/Na ; Zn^{2+}/Zn ; Ag^+/Ag ; $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ vale, respectivamente, -2,71; -0,76; 0,80 e 1,36 V, indicar de forma razoada cales das seguintes reaccións se darían en sentido directo, cales en sentido inverso e cales non se darían.



4. Unha pila está formada polos eléctrodos: Al^{3+}/Al ($E^0 = -1,67 \text{ V}$) e por Au^{3+}/Au ($E^0 = 1,42 \text{ V}$). Indica: a) Semirreaccións que teñen lugar en cada eléctrodo. b) Reacción global. c) Forza electromotriz. d) Representación simbólica da pila.

(3,09 V)

5. No laboratorio dispós de catro láminas metálicas de níquel, cinc, ferro e prata, así como dos sales cloruro de níquel (II), sulfato de cinc, sulfato de ferro (II), nitrato de prata e cloruro de potasio. Explica como construírías unha pila para obter un máximo valor de potencial normal. Cal sería ese valor? Que eléctrodo actuaría como ánodo e cal como cárodo? $E^0 \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,25 \text{ V}$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$; $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$

(1,56 V)

ELECTRÓLISE

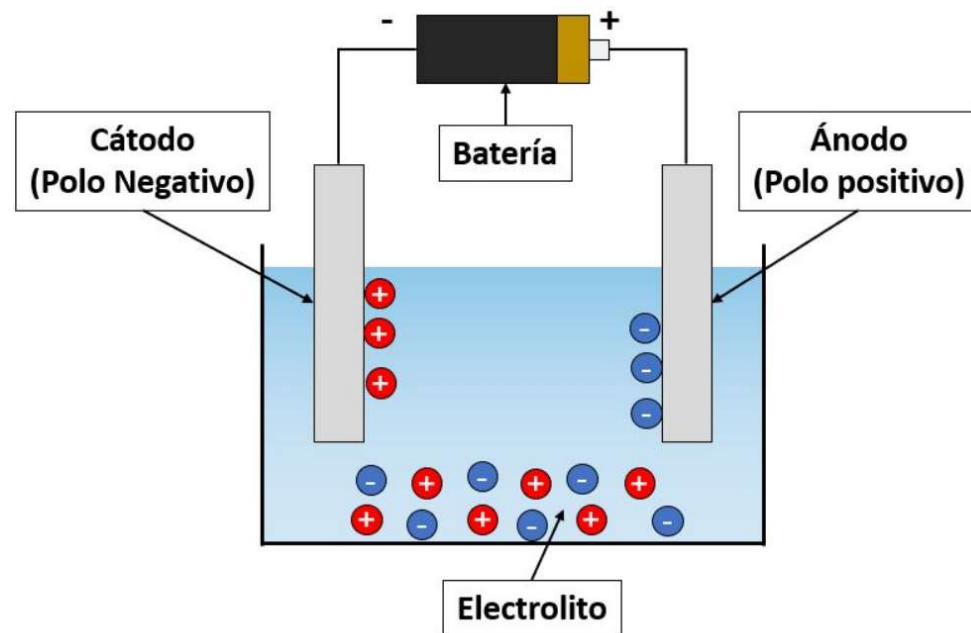
A electrólise é un proceso que permite transformar a enerxía eléctrica en química, consiste na realización dunha reacción redox non espontánea mediante o paso de corrente eléctrica.

Aplicacións industriais da electrólise: obtención de elementos (cloro, hidróxeno, aluminio ...) purificación (cobre, chumbo ou estaño), recubrimento de obxectos metálicos con capas de outros metais (prateado, dourado, niquelado, cromado ...)

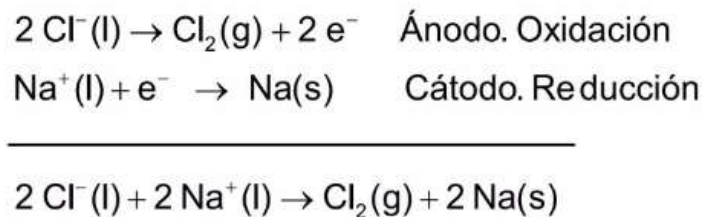
A electrólise realízase nunha cuba ou cela electrolítica que é un recipiente que contén un electrólito (ácido, base ou sal) fundido ou disolto, e no que se introducen dous eléctrodos inertes, conectados a un xerador de corrente continua. Neste caso ao contrario que nas pilas o **eléctrodo positivo** será o **ánodo** e o **negativo** o **cátodo**.

Os electróns van dende o ánodo onde se leva a cabo a oxidación ata o cátodo que é onde se realiza a redución. Ao conectar a batería, os anións son atraídos polo ánodo que está cargado positivamente, mentres que os catións son atraídos polo cátodo que está cargado negativamente.

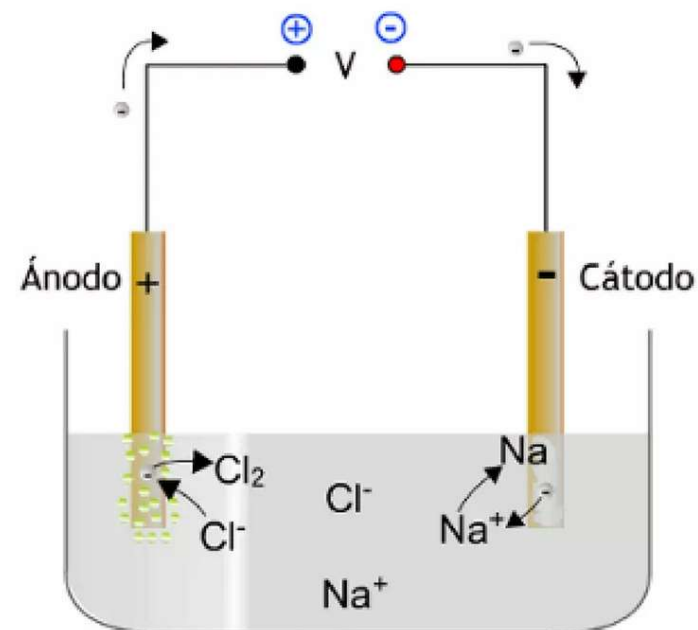
Para que teña lugar a electrólise debe de establecerse unha diferenza de potencial entre os eléctrodos maior a fem da pila construída cos mesmos ións e eléctrodos.



Electrólise do cloruro de sodio fundido



Nesta electrólise obtense cloro gas no ánodo e sodio metálico no cátodo.



Similitudes e diferencias de pilas e celas electrolíticas

| Pilas | Celas electrolíticas |
|---|--|
| A partires dunha reacción química obtense enerxía eléctrica | A partir de enerxía eléctrica lévase a cabo unha reacción redox que non era espontánea |
| Ánodo eléctrodo negativo reacción de oxidación. | Ánodo eléctrodo positivo reacción de oxidación. |
| Cátodo eléctrodo positivo reacción de reducción. | Cátodo eléctrodo negativo reacción de reducción |

ASPECTOS CUALITATIVOS DA ELECTRÓLISE. LEIS DE FARADAY

1ª Lei: a masa de substancia liberada ou depositada nun eléctrodo é directamente proporcional á cantidade de electricidade que pasou a través dese electrólito.

Matematicamente, $m = E \cdot Q = E \cdot I \cdot t$, ya que $Q = I \cdot t$

I=corrente, en Amperios (A). Q=carga, en Culombios (C).

A constante de proporcionalidade E chámase equivalente electroquímico, e é a cantidade de substancia liberada ou depositada por unha carga de 1 C.

2ª Lei: para unha determinada carga intercambiada, a masa liberada ou depositada nun electrodo (E) é directamente proporcional ao peso equivalente do elemento.

O **peso equivalente** dunha substancia é a súa masa molar dividida polo número de electróns intercambiados no proceso redox do eléctrodo. ($P_{eq} = M/ne^-$)

Na constante de proporcionalidade aparece o Faraday, que é a carga asociada a un mol de electróns. $1 F = N_A e^- \approx 96500$ C/mol.

Matematicamente $E = P_{eq}/F$; $P_{eq} = E \cdot F$

Globalmente ambas leis pódense combinar como:

$$m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{\left(\frac{M}{ne^-}\right) \cdot I \cdot t}{96500}$$

Exercicios

1. Realízase a electrólise de CaCl_2 fundido

- Formular as semireaccións que se producen no ánodo e no cátodo.
- Cantos litros de cloro molecular, medidos en c.n., se obteñen facendo pasar unha corrente de 12 A durante 8 horas?
- Durante cantas horas debe estar conectada a corrente de 12 A para obter 20 gramos de calcio?

(Sol b) 40,1 L; c) 8040 s)

2. Quérese recubrir a superficie superior dunha peza metálica rectangular de 3 cm x 4 cm cunha capa de níquel de 0,2 mm de espesor realizando a electrólise dunha sal de Ni^{2+} .

- Escribir a semireacción que ten lugar no cátodo.
- Calcular a cantidade de níquel que debe depositarse.
- Calcular o tempo que debe transcurrir cando se aplica unha corrente de 3 A, para que se deposite o níquel.

Datos: densidade do níquel: $8,9 \text{ g/cm}^3$ (sol b) 2,136 g; c) 2341 s)

3. Unha peza metálica de 4,11 g que contén cobre introdúcese en ácido clorhídrico obténdose unha disolución de Cu^{2+} e un residuo sólido insoluble. Sobre a disolución realízase unha electrólise pasando unha corrente de 5 A. Ao cabo de 656 s pézase o cátodo e obsérvase que se depositaron 1,08 g de cobre.

- Calcular a masa atómica do cobre.
- Volumen de cloro que se desprende durante o proceso electrolítico no ánodo, medido a 20°C e 760 mm de Hg.
- Cal era o contido de cobre (en % peso) na peza orixinal, se ao cabo de 25 minutos de paso da corrente observouse que o peso do cátodo non variaba? (Sol a) 63,5 g/mol; b) 408 mL; c) 60 %)

PROCESOS REDOX DE IMPORTANCIA INDUSTRIAL

● Metalurxia

Proceso no que se ten por obxecto a obtención de metais no seu estado de oxidación cero mediante a redución de compostos nos que os metais se atopan en estado de oxidación altos. Un caso concreto é a siderurxia que é a obtención de ferro que se leva a cabo nos altos fornos, a partir de óxidos de ferro e carbono, onde óxidos se reducen a ferro metal e o carbono oxídase a dióxido de carbono.

● Procesos electrolíticos de importancia industrial

A electrólise é a base de algúns procesos industriais de gran extensión. En xeral, emprégase para obter metais ou outros elementos químicos con e.o. cero por redución ou oxidación de ións deste elementos que existen en compostos abundantes na natureza.

Electrólise do NaCl, que se pode realizar en estado fundido ou en disolución acuosa (con frecuencia, auga do mar), obténdose no primeiro caso cloro gas e sodio metal; e no segundo, hidróxeno e cloro gasoso e hidróxido de sodio acuoso.

Electrólise do Al_2O_3 : este proceso emprégase para obter aluminio, partindo de alúmina (óxido de aluminio)

● Recubrimiento por electrodeposición

A electrólise tamén se aproveita para recubrir un metal de outro máis precioso ou máis resistente á oxidación. Este proceso denomínase galvanostexia e emprégase en xoiería para obter obxectos chapados en ouro, ou na industria para cromar ou niquelar obxectos que van estar á intemperie.

Tamén se usa para recubrir con un metal obxectos que non son metálicos, como cera, plástico ou xeso. Esta técnica denomínase galvanopastia e emprégase sobre todo na fabricación de obxectos decorativos.

PROCESOS REDOX DE IMPORTANCIA INDUSTRIAL

Electrólise NaCl

| Electrólise de NaCl en estado fundido | |
|--|---|
| Semirreacción de oxidación (ánodo) | $2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ |
| Semirreacción de reducción (cátodo) | $2 \text{Na}^+ (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}(\text{l})$ |
| Reacción da cuba | $2 \text{NaCl} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na} (\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ |
| Eléctrolise de NaCl en disolución acuosa | |
| Semirreacción de oxidación (ánodo) | $2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ |
| Semirreacción de reducción (cátodo) | $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac})$ |
| Reacción da cuba | $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$ |

Electrólise Al_2O_3

| | |
|-------------------------------------|--|
| Semirreacción de oxidación (ánodo) | $3[2\text{O}^{2-} (\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-]$ |
| Semirreacción de reducción (cátodo) | $4[\text{Al}^{3+} (\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{l})]$ |
| Reacción da cuba | $2 \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{l}) \rightarrow 4\text{Al} (\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ |