

## Redox 4

61. Cuando se realizaron los primeros ajustes de una reacción redox, todavía no se había descubierto el electrón, y por lo tanto los conceptos de oxidación y reducción no iban ligados a ellos, sino a la ganancia o pérdida de oxígeno, por eso, Bottomley en 1878, en su trabajo: "Note on a method for determining the coefficients in chemical equations", acudió a los balances de masa, aplicando la ley de Lavoisier, y creando lo que sería llamado método de ajuste algebraico. Para ello es necesario conocer los reaccionantes y los productos de la reacción. Así si te dicen que en la descomposición de nitrato amónico se produce óxido nitroso o de nitrógeno(I) y agua, dirás que los coeficientes de las tres sustancias una vez ajustada la reacción serán por el orden dado:

- a) 1,2,2                      b) 1, 1,1                      c) 1, 1, 2                      d) 3, 2, 1

### SOLUCIÓN

Cualquier reacción si se conocen tanto los reaccionantes como sus productos, se pueden ajustar por el método matemático, basado en la conservación de la masa y por lo tanto que el número de átomos de un determinado elemento debe ser el mismo en los dos miembros de la igualdad.

Se siguen los siguientes pasos una vez formulada la reacción:

- 1) Se adscriben a cada reaccionante y producto, un coeficiente alfabético
- 2) Se igualan el número de átomos del mismo elemento en los dos miembros de la ecuación
- 3) Se resuelve el sistema de ecuaciones
- 4) Se asigna a un coeficiente alfabético un valor numérico mínimo
- 5) Se multiplicaría por el número necesario para que los coeficientes sean enteros

Así: 1)  $a\text{NH}_4\text{NO}_3 = b\text{N}_2\text{O} + c\text{H}_2\text{O}$

2) Elemento N;  $2a = 2b$

Elemento H;  $4a = 2c$

Elemento O;  $3a = b+c$

3)  $a=b$ ;  $2a=c$

4) Si  $a=1$ ;

$b=1$  y  $c=2$

$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Es correcta la c.

62. La piritita de hierro, es un compuesto de fórmula anómala  $\text{FeS}_2$ , que al tostarla con oxígeno, va a producir dióxido de azufre y óxido de hierro(II), para ello necesitaba fuego, de ahí su nombre (de pyr, fuego en griego). El ajuste tradicional de esta reacción es bastante complejo, pero en cambio es muy sencillo a través del método algebraico. En todo caso empleando este procedimiento encontrarás que la relación entre los moles de oxígeno y los de piritita es:

- a) 2                      b) 2,5                      c) 3                      d) 1,5

### SOLUCIÓN

1)  $a\text{FeS}_2 + b\text{O}_2 = c\text{SO}_2 + d\text{FeO}$

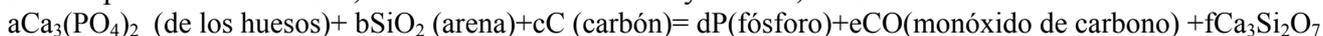
2) Fe;  $a=d$

S;  $2a=c$

O;  $2b=2c+d$

3) Si  $a=1$ ;  $d=1$ ;  $c=2$ ;  $b=5/2$ . Se multiplica todo por 2 Y  $2\text{FeS}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{SO}_2 + 2\text{FeO}$

63. El método algebraico, puede parecer complicado cuando en una reacción surgen muchos átomos diferentes, puesto que necesitarás más ecuaciones para poder resolverlo. Un procedimiento para obtener fósforo a partir de los huesos, es calentarlos con arena y carbón, mediante la reacción:



El ajuste de la misma por el método algebraico es mucho más fácil que los sistemas electrónicos de ajuste, según aquellos los coeficientes, a, b, c, d, e y f, serán:

- a) 1, 2, 3, 2, 3, 1                      b) 1, 2, 4, 1, 4, 1                      c) 1, 2, 5, 2, 5, 1                      d) 1, 2, 5, 1, 5, 1

### SOLUCIÓN

1)  $a\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + b\text{SiO}_2 + c\text{C} = d\text{P} + e\text{CO} + f\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . Operando como antes:

2) Ca;  $3a=3f$

P;  $2a=d$

O;  $8a+2b=e+7f$  Si;  $b=2f$  C;  $c=e$

3) Si  $a=1$ ;

$f=1$ ;  $d=2$ ;  $b=2$ ;  $e=5$ ;  $c=5$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{SiO}_2 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO} + \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

64. En 1880, Otis Coe Johnson, en su trabajo: "Negative bonds and rules for balancing equations", emplea un sistema de ajuste redox a través de equivalentes, definiendo los estados de oxidación, y clasificándolos en unidades positivas o negativas, surgiendo el llamado ajuste mediante el cambio en el estado de oxidación. Así en la reacción entre el amoníaco y el oxígeno gas para producir óxido nítrico (óxido de nitrógeno(II)), y agua, el amoníaco cambiaba su estado de oxidación en 5 unidades, necesitando por ello, para ajustar la reacción:

- 5 moles de oxígeno y formándose 6 moles de agua
- 4 moles de oxígeno y formándose 5 moles de agua
- 3 moles de oxígeno y formándose 4 moles de agua
- 3 moles de oxígeno y formándose 3 moles de agua

**SOLUCIÓN**

En el  $NH_3$ , el nitrógeno está estado de oxidación -3, mientras que en el  $NO$ , está con +2, por lo tanto la reacción implica un trasiego de 5 cargas positivas, por cada mol de amoníaco. Mientras que en el oxígeno implica 4 unidades negativas por mol de oxígeno. Por lo tanto habría que multiplicar el oxígeno por 5, para que fueran 20 unidades negativas, y el amoníaco por 4, para que a su vez fueran 20 unidades positivas, y la reacción se neutralizara eléctricamente. Con lo cual la reacción será:

$4NH_3 + 5O_2 \Rightarrow 4NO + xH_2O$ , siendo x, para eliminar los  $12H + 1$ ; 6. Es correcta la a.

65. El procedimiento de Johnson, será desarrollado por Hall en 1929, y Bennet, en 1935 y Morris en el 38, y naturalmente puede complicarse mucho si los componentes del proceso son muchos. Así en la reacción entre el dicromato potásico y el sulfato ferroso en medio sulfúrico, para producir sulfatos de cromo (III), de hierro(III) y de potasio, empleando el procedimiento del cambio de valencia para ajustarlo, dirás que:

- El cromo deberá ganar 3 cargas positivas para pasar de dicromato a cromo(III)
- El hierro(II) deberá ganar una carga negativa para transformarse en hierro(III)
- Habrà que multiplicar el sulfato ferroso por 3, para justificar las cargas
- Tambièn se formarán 7 moléculas de agua

**SOLUCIÓN**

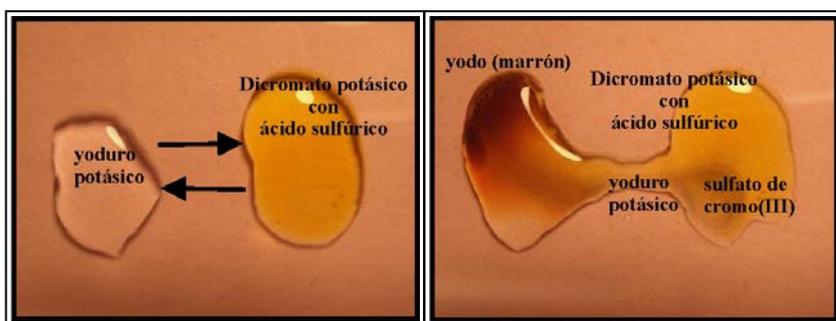
Lo primero que hay que hacer es escribir la reacción en forma elemental tal como se indica en el enunciado:

$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

Lo segundo, ajustar el número de átomos que van a ganar o perder cargas:

$K_2Cr_2O_7 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$ . Después será observar el estado de oxidación de los elementos protagonistas del proceso. Así  $2Cr+6$ , pasan a  $2Cr+3$ , necesitando ganar  $2 \times 3 = 6$  cargas negativas, mientras que el  $2Fe+2$ , pasan a  $2Fe+3$ , perdiendo  $2 \times 1 = 2$  cargas negativas, por lo que habrá que multiplicarlo por 3, para que el número de cargas ganadas y perdidas se igualen. Así  $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + yH_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + xH_2O$ .

Para ajustar el número de moléculas de agua y de ácido sulfúrico hay que fijarse en el nº de O que sobran(7), o el número de  $SO_4^{2-}$  que faltan(7), siendo el ajuste:  $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$ . Sólo es correcta la d



66. En las fotos de la figura se observa la reacción del dicromato potásico en medio sulfúrico con yoduro potásico. Si te dicen que se va a formar yodo y sulfato de cromo(III) y agua, el ajuste por el cambio de valencia te permitirá asegurar que:

- Se forman 2 moles de sulfato crómico
- El dicromato necesita de 6 cargas negativas para transformarse en sulfato de cromo (III)
- El yodo ganará 2 cargas positivas
- Los moles de agua formada por mol de dicromato que reaccionan son 2

**SOLUCIÓN**

Siguiendo el método anterior:  $K_2Cr_2O_7 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

$2Cr(+6)$ , pasan a  $2Cr(+3)$ , necesitando ganar  $2 \times 3 = 6$  cargas negativas, mientras que el  $2I(-1)$ , pasan a  $I_2(0)$ , perdiendo  $2 \times 1 = 2$  cargas negativas, por lo que habrá que multiplicarlo por 3, para que el número de cargas ganadas y perdidas se igualen. Multiplicando por 4 los moles de sulfúrico puesto que son 4 los iones  $SO_4^{2-}$ , así como las moléculas de agua. Así:

$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 4H_2SO_4 = 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$ . Es correcta la propuesta b.

67\*. Una vez descubierto el electrón, por J.J.Thomson, el trabajo del mismo publicado en 1904, en el Philosophical Magazine, implicando a los electrones en las reacciones electroquímicas, dio la pauta de salida a la interpretación de las reacciones redox como una transferencia de electrones, y permitió un nuevo procedimiento para el ajuste de dichas reacciones; el llamado método ion-electrón, creado por Steiglitz en 1911 y desarrollado por Eric Jette en 1927. En este procedimiento, la reacción se descomponía en dos procesos; el de reducción y el de oxidación, identificando a través del cambio del estado de oxidación el oxidante (su estado disminuye), y el reductor (su estado aumenta), de forma que el número de electrones que el oxidante toma sea igual al que el reductor pierda, multiplicando por los coeficientes necesarios, y completando los  $H^+$ , o los  $OH^-$ , a través del medio ácido o básico y el agua. Así en la reacción entre el permanganato potásico y el peróxido de hidrógeno en medio ácido para producir sulfato potásico, sulfato de manganeso(III), oxígeno y agua, dirás que:

- Se descomponían así para reproducir los procesos de las pilas electroquímicas
- En el ajuste se forman 4 moles de agua por mol de permanganato
- Tiene el problema de no ajustar las cargas
- Tiene el problema de no ajustar las masas

#### SOLUCIÓN

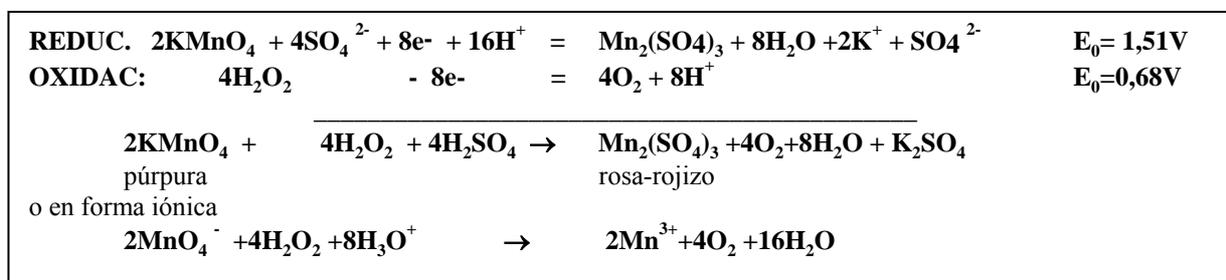
El ajuste redox en medio ácido o neutro (deberá indicarse  $H^+$ , o la presencia un ácido si la reacción es molecular) implica: Un ajuste de masa en cada semirreacción y un ajuste en la transferencia de electrones. Para llevarlo a cabo habrá que :

- Identificar los números de oxidación de oxidante y reductor, forma oxidada y reducida (4 protagonistas), aislándolos de los acompañantes (medio, y sales que eliminan iones que no intervienen en el proceso).
- Disponer las dos semirreacciones de reducción (interviene el oxidante) y de oxidación (interviene el reductor) por separado, identificando los electrones que se ganan o pierden. Si en alguna molécula hay dos átomos del mismo elemento (oxidante o reductor), deberá multiplicarse por dos, el número de electrones que gana, y en el otro miembro, duplicar el número de moléculas en la que se encuentra dicho elemento (es excepción el S en el tiosulfato; obsérvese su fórmula desarrollada).
- En cada semirreacción, ajustar la masa. Para ello el exceso de oxígenos (-2) que exista en uno de los miembros, se equilibrará con tantas moléculas de agua en el otro como fueran necesarias. Contabilizados los  $H^+$  que pudieran existir, la diferencia, n, se dispondrá como  $nH^+$ , reafirmando el medio ácido en el que se efectúa la reacción.
- Una vez comprobada la igualdad de masas en cada semirreacción se igualará la transferencia de electrones multiplicando por los coeficientes necesarios, según sean números primos o tengan múltiplos comunes, los números de electrones ganados y perdidos.
- Comprobada la igualdad de masa, y también que el número total de electrones ganados sea igual a los perdidos, se sumarán las dos semireacciones, formando la ecuación total redox, que se simplificará si hubiera especies iguales en ambos miembros.
- Si la reacción estuviera en forma iónica o semiiónica puede pasarse a molecular agregando en cada miembro los cationes o aniones más característicos, sin alterar el número de cargas. Igualmente si estuviera en forma molecular, podría simplificarse a forma iónica, ajustarla como tal, y posteriormente recuperarla como forma molecular.
- El medio ácido debe disponerse en caso de tener que expresarse, como un ácido fuerte generalmente no oxidante ( $HCl$  o  $H_2SO_4$ ), completando los protones con la forma aniónica necesaria, de tal forma que origine la molécula completa.

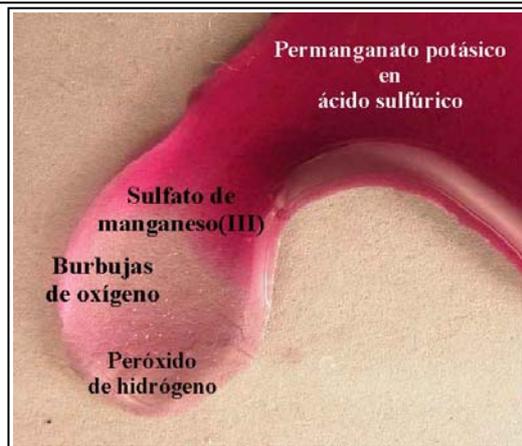
En este caso:

Una vez conocidos los estados de oxidación de los diferentes elementos que van a tomar o perder electrones, tendremos los dos procesos, en la reducción el  $2Mn^{+7}$ , gana 8electrones para pasar a  $2Mn^{+3}$ , mientras que en el agua oxigenada, el  $2O^{-1}$ , pierden 2 electrones para pasar a  $O_2$ , por lo cual esta semireacción se deberá multiplicar por 4.

El esquema del proceso es el siguiente:



Son correctas las propuestas a y b.



68\*. En las fotos de la figura se observa la reacción del permanganato potásico en medio sulfúrico con peróxido de hidrógeno. Si te dicen que se va a formar oxígeno (gas) (véanse las burbujitas) y sulfato de manganeso (III) de color rosa y agua, el ajuste por el método ion-electrón te permitirá asegurar que:

- Se forman 2 moles de sulfato de manganeso (III) por mol de permanganato
- Se producen 44,8 litros de oxígeno en condiciones normales por cada mol de permanganato empleado
- Se transfieren 8 electrones por mol de peróxido de hidrógeno empleado
- El reductor es el agua oxigenada

#### SOLUCIÓN

Dado que el esquema del proceso redox, ion-electrón está desarrollado en el test anterior (véase el esquema). El reductor que pierde electrones será el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada. Como el oxígeno es un gas, y se producen 2 moles por cada mol de permanganato, en condiciones normales ocuparán  $2 \times 22,4L = 44,8L$ . La transferencia electrónica implica 2 electrones por mol de peróxido de hidrógeno empleado, ya que los  $2O(-1)$  pasan a  $O_2(0)$ . La propuesta a sería incorrecta ya que se produce un mol de sulfato de manganeso(III), por cada 2 moles de permanganato empleados. Son correctas las propuestas b y d.

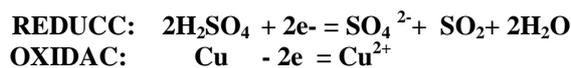
69\*. Dado que en las pilas voltaicas, los procesos redox ocurren por separado en cada hemicelda de forma que el número de electrones que se pierden en la oxidación sea igual a los que se ganan en la reducción, no es de extrañar que los procedimientos de ajuste electrónico en estas reacciones tiendan a imitarlos, dividiendo el proceso en dos semirreacciones; la reducción y la oxidación, ajustándolas individualmente. Si empleas este procedimiento para la reacción entre el ácido sulfúrico y el cobre para dar sulfato de cobre(II), dióxido de azufre y agua. Dirás que:

- El ácido sulfúrico es la especie oxidante pues su azufre disminuye su número de oxidación
- El reductor es el cobre, apareciendo en la oxidación
- El ajuste implica que dos moles de sulfúrico reaccionen con un mol de átomos de cobre
- En condiciones normales se producirán 22,4 litros de dióxido de azufre por cada mol de ácido sulfúrico

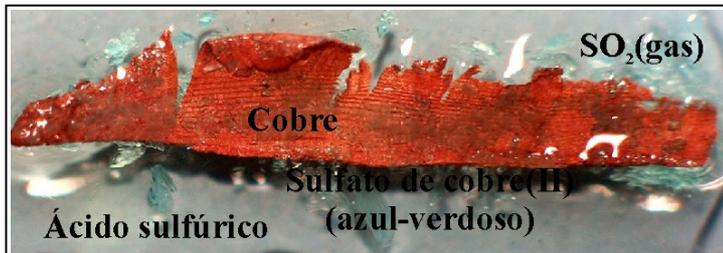
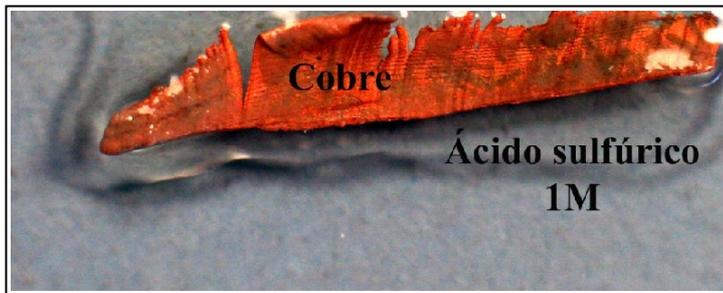
#### SOLUCIÓN

En la semirreacción de reducción el ácido sulfúrico, sustancia que actúa como oxidante, en la cual el S +6, pasa a S +4, del dióxido de azufre, ganando 2 electrones, mientras que el cobre en la semirreacción de oxidación, pierde los mismos electrones por lo que el proceso total queda como está

Su esquema sería:



Según lo cual por cada dos moles de ácido sulfúrico se producirá un mol de dióxido de azufre que ocuparán en condiciones normales 22,4L. Son correctas las propuestas a, b y c.



70. En las fotos de la figura se observa la reacción del ácido sulfúrico con el cobre (foto superior), para producir sulfato de cobre(II) azul verdoso, y dióxido de azufre que burbujea. El ajuste del proceso te permitirá asegurar que:

- a) En la semirreacción de oxidación se ganan dos electrones
- b) En la semirreacción de reducción interviene el cobre
- c) El  $SO_2$ , es la especie reducida
- d) El  $Cu^{2+}$  es la especie oxidada

**SOLUCIÓN**

Dado que el ajuste está resuelto en el test anterior, con correctas sólo las propuestas c y d, dado que el oxidante por el hecho de ganar electrones en la semirreacción de reducción se transforma en una forma reducida ( $SO_2$ ), mientras que el Cu, por el hecho de perder electrones (reductor) en la semirreacción de oxidación, se transforma en la especie oxidada.

71\*. Un ceramista alemán casi desconocido, Pott, descubrió a principios del XVIII, el oxidante actualmente más utilizado en el laboratorio que llamó Scheele camaleón mineral, debido a sus sorprendentes cambios de color, y que conoces como permanganato potásico. Aunque el comportamiento de esta sustancia fue estudiado por Scheele en 1774, sólo sería explicado 50 años más tarde por Mitscherlich, en función de sus transformaciones de reducción, desde permanganato (violeta), pasando por manganato (verde) y dióxido de manganeso (precipitado marrón), hasta sal manganosa (incolores). Así, si empleas permanganato para obtener cloro a partir de un cloruro, en el proceso:

- a) El  $MnO_4^-$  necesita de  $5e^-$  para oxidarse
- b) Dos moles de permanganato reaccionan con  $10Cl^-$
- c) El ajuste se hace con 8 moles de agua
- d) En condiciones normales un mol de  $MnO_4^-$  produciría 112 litros de gas

**SOLUCIÓN**

El Mn del permanganato potásico pasa de +7 a +2, necesitando ganar  $5e^-$ , mientras que  $2Cl^-$ , han de perder 2 electrones para convertirse en  $Cl_2(gas)$ , por eso los factores multiplicativos que el oxidante gane 10 electrones será 2, mientras que el factor para que el reductor cloruro será 5. De esa forma el esquema de la reacción tanto molecular como iónica será:

permanganato potásico	cloruro potásico	ácido sulfúrico	X	sulfato manganoso	cloro(gas)	sulfato potásico	agua		
$KMnO_4$	$KCl$	$H_2SO_4$		$MnSO_4$	$Cl_2$	$K_2SO_4$	$H_2O$		
Semirreacción	factor	oxidante/reductor	electrones	reducida/oxidada					
Reducción	2	$8H^+$	$MnO_4^-$	+5e	$Mn^{2+}$		$4H_2O$		
Oxidación	5		$2Cl^-$	-2e	$Cl_2$				
suma		$16H^+$	$2MnO_4^-$	$10Cl^-$	$2Mn^{2+}$	$5Cl_2$	$8H_2O$		
se agregan		$8SO_4^{2-}$	$2K^+$	$10K^+$	$2SO_4^{2-}$	$10K^+$	$6SO_4^{2-}$	$2K^+$	
final		$8H_2SO_4$	$2KMnO_4$	$10KCl$	X	$2MnSO_4$	$5Cl_2$	$6K_2SO_4$	$8H_2O$

Como 2 moles de permanganato produce 5 de cloro gas, ocuparán en condiciones normales  $5 \times 22,4L = 112L$ . Por lo tanto son correctas las propuestas b, c y d.

72. El ajuste en medio básico por el método ion-electrón (debe indicarse, con una base o el aporte de OH), sigue los mismos pasos que el que se hace en medio ácido, con la diferencia de que se contabiliza la diferencia de oxígenos entre los miembros de cada semirreacción con el doble de OH<sup>-</sup> que oxígenos fueran necesarios. Los H<sup>+</sup> residuales se situarían en el otro miembro en forma de moléculas de agua. Por eso si el óxido de cromo (III) se oxida a cromato por la acción de un nitrato en medio básico, que a su vez se transforma en nitrito, y ajustas la reacción, dirás que:

- Se necesitarán 3 OH<sup>-</sup> por cada mol de óxido de cromo(III)
- La especie oxidante es el ion nitrato
- Se eliminarán 2 moles de agua
- El número de electrones que se pierden en la oxidación es 5

SOLUCIÓN

REACCIÓN DADA:  $Cr_2O_3 + NO_3^- + OH^- = CrO_4^{2-} + NO_2^- + H_2O$

1) Identificación de números de oxidación y separación por semirreacciones

2) Oxidación:  $Cr_2O_3 + 10 OH^- - 6e^- = 2CrO_4^{2-} + 5H_2O$ ,

3) Reducción:  $NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$

4) La reacción total, implica multiplicar por 3 la reducción:  $Cr_2O_3 + 10 OH^- + 3(NO_3^- + H_2O) = 2CrO_4^{2-} + 5H_2O + 3(NO_2^- + 2OH^-)$

5) Se simplifica y completa:  $Cr_2O_3 + 3NO_3^- + 4OH^- = 2CrO_4^{2-} + 3NO_2^- + 2H_2O$ .

Si se presentara en fórmula molecular se completaría agregando 7K<sup>+</sup> en cada miembro. Así:  $Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$ . Son correctas las propuestas b y c.

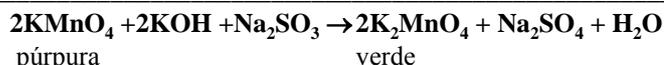
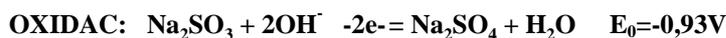
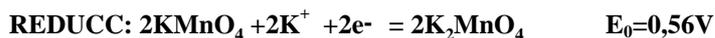


73. En las fotos de la figura se observa la reacción del permanganato potásico en medio básico (KOH) con sulfito sódico. Si te dicen que se va a formar manganato potásico (verde), sulfato sódico y agua, y ajustas la reacción por el sistema ion-electrón podrás asegurar que:

- En la oxidación, el Mn del permanganato pierde un e<sup>-</sup>
- El sulfito sódico es la especie reductora
- El potencial normal de oxidación del permanganato deberá estar por encima del potencial normal del sulfato
- El ajuste global implica 2 moles de permanganato y 2 de hidróxido potásico por cada mol de sulfito

SOLUCIÓN

Siguiendo lo dicho en el test anterior, el Mn pasa de +7 a +6, mientras que el S, del sulfito pasa de +4 a +6, siendo el esquema del ajuste:



Son correctas las propuestas b, c y d.

74\*. En 1774, Carlos Guillermo Scheele, uno de los mejores químicos farmacéuticos de todos los tiempos, trabajando con magnesia nigra (después sería dióxido de manganeso) que hace reaccionar con ácido marino o ácido muriático (ahora lo conoces como ácido clorhídrico), obtiene un producto que al ser removido desprende un gas "que poseía un olor especial y que cuando se respiraba oprimía los pulmones" y la sal muriática del manganeso (después cloruro de manganeso(II)) Este es el relato del descubrimiento del cloro. En este proceso dirás que:

- El manganeso 4+ tuvo que ganar electrones
- El cloro tuvo que oxidarse, al subir en su número de oxidación, perdiendo electrones
- El dióxido de manganeso actuó como sustancia oxidante
- La reacción no pudo realizarse en condiciones normales pues el cloro es más oxidante que el dióxido de manganeso

SOLUCIÓN

El Mn pasa de +4 a +2

El cloro pasa de -1 a 0

Son correctas todas las propuestas



75. La materia prima más abundante del cloro, sería la sal común, NaCl, sin embargo si quisiéramos obtenerlo de esta sal, no deberíamos emplear un ácido fuerte para desplazarlo, sino un oxidante energético para oxidar al cloro. Para ello, si tenemos en cuenta la tabla de potenciales normales de reducción dada, se podría conseguir con:

- Dicromato potásico
- Bromo
- Permanganato potásico /
- Fluoruro sódico

SOLUCIÓN

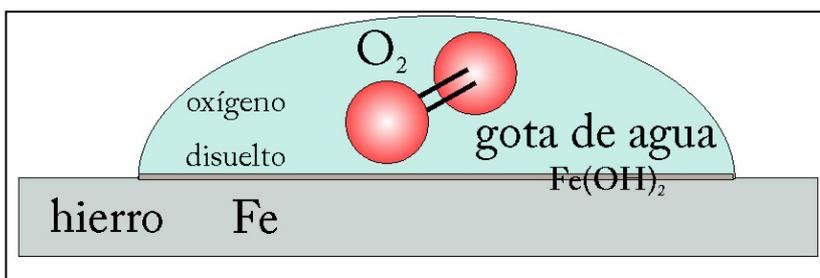
Como el ion cloruro tiene que perder 1e, el oxidante deberá tener un potencial normal de reducción por encima del del  $\text{Cl}_2/\text{Cl}$  (1,36), por lo tanto se conseguirá con permanganato o con flúor, mejor con el primero que es menos peligroso y más barato. Son correctas las propuestas c y d

76. Anualmente se pierden en Norteamérica 6 mil millones de dólares, por culpa de una simple reacción química redox: la efectuada por los metales con el oxígeno del medio ambiental. Esta reacción se conoce con el nombre de corrosión, palabra que se ajusta perfectamente a su proceso, ya que el oxígeno roe y muerde el metal en busca de lo que le es más preciado; sus electrones. Durante la misma, el metal forma un elemento galvánico microscópico con el oxígeno del medio húmedo. En la pila electroquímica formada:

- El metal actúa como ánodo
- El oxígeno será el cátodo
- Si se le suministran electrones al oxígeno se protegerá al metal
- Cuanto mayor sea la humedad ambiental menor será la corrosión

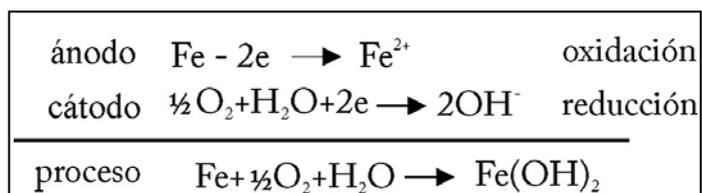
SOLUCIÓN

Teniendo en cuenta que en el ánodo siempre se produce la oxidación, o sea la pérdida de electrones, el hierro al perderlos será el ánodo como se señala en la propuesta, mientras que el oxígeno que los gana será el cátodo. Si la fuente de electrones fuera otra sustancia el Fe sería protegido, siempre que tienda a perder los electrones mejor (menor potencial normal de reducción). Cuanto mayor sea la humedad (mayor concentración de agua, y por lo tanto de oxígeno disuelto en ella), más fácilmente se desplazará la reacción hacia la derecha. Son correctas las propuestas a, b y c.



- El agua será la sustancia oxidante
- El oxígeno del aire tomará 2 electrones al hierro
- La reacción se realiza sólo en medio ácido
- El hierro es el agente reductor que actúa en la semirreacción de oxidación

SOLUCIÓN



El ajuste redox viene en el esquema adjunto. El oxígeno disuelto en el agua actuará como oxidante en la reacción de reducción, tomando 2 electrones al hierro que se comportará como agente reductor. La reacción sería imposible en medio ácido dado que se forma un hidróxido. Sólo es correcta la propuesta d.

	V
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{PbO}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	1,68
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1,52
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,06
$\text{NO}_3^- + 3\text{e} \rightarrow \text{NO}$	0,96
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,24
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,36
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,19
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,05

78\*. Aunque aparentemente parece que no tiene importancia, cuando salta una piedra que choca contra la carrocería de un automóvil, realmente sí la tiene, pues al cabo de cierto tiempo podrás observar que precisamente en la huella dejada es donde ha surgido una mancha de óxido. Lo mismo suele ocurrir en las uniones, zonas con tornillos etc. Sin embargo no es en la grieta formada en la pintura donde se produce el ataque del oxígeno, sino que tal como observas en el dibujo anterior. De la reacción producida dirás que

- a) *Un mol de oxígeno se come a dos moles de átomos de hierro*
- b) *La reacción transfiere 4 electrones*
- c) *Se formaran en ella dos moles de hidróxido ferroso*
- d) *Dado que el hidróxido ferroso es reductor ( $E^0=0,56V$ ), y permeable al oxígeno, seguirá oxidándose por lo que la corrosión no parará*

**SOLUCIÓN**

*La reacción está ajustada en el test anterior, y sólo son correctas las propuestas a y d.*

79\*. Plinio en el siglo I DC, llamó al mercurio obtenido a partir del cinabrio, minio, por su color (minius es rojo, en latín), tal como el río Miño, cuyas aguas arrastraban tierras rojizas arcillosas. Sin embargo, actualmente, el minio se aplica al óxido doble de plomo II y IV, también de color rojizo, que se emplea para evitar la corrosión del hierro. El uso de metales más reductores que suministren electrones al oxígeno o de metales que formen óxidos o hidróxidos impermeables al atacante, y que por ello se vuelvan pasivos ante el oxígeno (de ahí el nombre de pasivado), son las técnicas más empleadas contra la corrosión. Esto motivó que:

- a) *Las primeras baterías de cocina fueran de aluminio*
- b) *La hojalata (hierro+estaño) se emplee desde el siglo XVII como envase de conservas*
- c) *Los cables de acero se recubran de cinc*
- d) *Los metales, especialmente el hierro, se niquelen*

**SOLUCIÓN**

*Todas las propuestas son correctas, pues están parcialmente resueltas en el propio enunciado. El aluminio al oxidarse forma hidróxidos impermeables al ataque del oxígeno, y el estaño, el cinc y el níquel impiden que el hierro pierda electrones, pues antes lo pierden ellos formando óxido o hidróxidos impermeables.*

80\*. El acero galvanizado se denomina así porque en una celda galvánica se recubre de una homogénea y fina película de cinc. De esta forma se protege contra la corrosión por que:

- a) *El cinc tiene un potencial de reducción menor*
- b) *El hierro actúa como cátodo y el cinc como ánodo*
- c) *El cinc suministra electrones al oxígeno*
- d) *El cinc proporciona electrones al óxido férrico*
- e) *El cinc forma un hidróxido impermeable al oxígeno*

**SOLUCIÓN**

*Al tener el cinc un potencial de reducción menor (ver tabla de potenciales en el test 75, perderá electrones a favor del oxígeno, actuando como ánodo. Son correctas las propuestas a, b, y c.*