

## Redox 8

141\*. Las primeras electrólisis fueran realizadas por el inglés Humphrey Davy, a principios del siglo XIX, tan pronto se desarrollaron las pilas de Volta, y se realizaron en sólidos fundidos. Para ello empleó potasa (KOH), que tenía un punto de fusión relativamente bajo, ligeramente humedecida para hacerla conductora, y conectada a una pila hecha con placas de cinc y cobre. Al poner un alambre de platino conectado al polo positivo se puso en contacto con la potasa, apareciendo en la placa negativa pequeños glóbulos brillantes que explotaban, recubriéndose de una capa blanca. Estaba asistiendo al descubrimiento y obtención del:

- a) Hidróxido de potasio
- b) Potasio
- c) Carbonato de potasio
- d) Óxido de potasio

SOLUCIÓN

La descomposición de la potasa KOH, fundida, y liberados sus iones  $K^+$  y  $OH^-$ , por acción de la corriente va a producir, al descargarse en los polos contrarios: K en el negativo, y  $O_2$  en el positivo. Naturalmente el potasio en contacto con el oxígeno explosionará y producirá óxido de potasio blanco. Son correctas las propuestas b y d

142. Para tipo de electrólisis (descomposición por acción de la electricidad), llamada ígnea, era necesario que la sustancia:

- a) Fuera conductora de la electricidad
- b) Tuviera un punto de fusión bajo
- c) Fuera soluble en el agua
- d) Fuera blanda

SOLUCIÓN

Como lo manifiesta la palabra (ígnea por acción del fuego), la sustancia sólida para que sus iones se liberen de la red, hace falta destruirla comunicándole un calor  $Q$  ( $Q > U_R$ , energía reticular), por lo que era necesario que su punto de fusión fuera bajo, dado que si fuera alto y hubiera que calentarla mucho, se fundiría también el recipiente que la contenía. Es correcta la propuesta b.

143. Para que se produjera la electrólisis ígnea de una sal binaria, la pila empleada debería tener una diferencia de potencial:

- a) Inferior a la diferencia de los potenciales redox de los elementos constituyentes
- b) Superior a la diferencia de potencial redox de los elementos constituyentes
- c) Igual a la diferencia de potencial redox de los elementos constituyentes
- d) De 220V

SOLUCIÓN

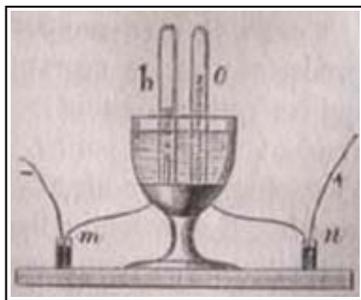
Hace falta que se emplee corriente continua ( una pila o batería), que genere una diferencia de potencial superior a la diferencia de potencial estándar obtenida a partir de los potenciales normales de reducción

144\*. En 1818, Mary Shelley, a los 21 años, publica “*Frankenstein o el moderno Prometeo*”, naciendo el famoso mito. Lo que no se publica es que el matrimonio Selley era muy amigo de Davy, el cual había asistido en 1803, al intento de revivir un cadáver, por un sobrino de Galvani, insertándole los polos de una potente batería. Davy aplicó las primeras baterías, no a resucitar cadáveres, sino demostrar que muchas de las sustancias que se creían simples, y como tales aparecían en la Química de Lavoisier (el mejor tratado de química del siglo XVIII), podían separarse por acción de la electricidad, obteniendo así sus bases, o elementos constituyentes. Descubrió de esa manera:

- a) El potasio
- b) El sodio
- c) El calcio
- d) El aluminio

SOLUCIÓN

Davy obtuvo empleando la electrólisis ígnea, el potasio en 1807, a partir de la potasa (KOH), el sodio, pocos meses después a partir de la sosa (NaOH). El calcio en 1808, a partir de la cal (CaO). El aluminio no se pudo obtener por la elevada energía de red de su óxido, hasta encontrar una sustancia que rebajara el punto de fusión.



145\*. La primera descomposición del agua, por efecto de la corriente eléctrica fue realizada por los ingleses Carlisle y Nicholson, en 1800, con el instrumental de la figura, observando que para que se llevara a cabo debería contener en disolución un ácido o una sal, esto era debido a que el agua:

- a) Conducía la corriente eléctrica si se calentaba con el ácido
- b) No conducía la corriente por si misma
- c) No se ionizaba
- d) No era atraída por los polos de la pila

**SOLUCIÓN**

El agua pura tiene una conductividad muy baja ( $K_w=10^{-14}$ ), y su grado de disociación muy pequeño, por lo cual es necesario disolver un electrolito, para aumentar su conductividad y que se pueda efectuar la electrólisis. Son correctas las propuestas b,

146\*. En enero de 1834, Michael Faraday, ayudante de Davy, enuncia lo que llamó “ley de acción electroquímica definida”, a través de la cual, determina que los efectos químicos de la electrólisis (descomposición de la materia por acción de la electricidad), dependen de la cantidad de electricidad a la que estuvo sometida. De esa forma cuando sobre agua acidulada pasaba una cantidad de electricidad determinada que después se denominaría culombio siempre se desprendían:

- a) 8 g de oxígeno en el polo positivo
- b) 1g de hidrógeno en el polo negativo
- c) 0,0000106g de hidrógeno en el polo negativo
- d) 0,000082g de oxígeno en el polo positivo

**SOLUCIÓN**

Precisamente el culombio se definió en su momento como la cantidad de electricidad que pasando por agua acidulada, desprendía en el cátodo 0,00001016g de hidrógeno, al mismo tiempo se desprendían 0,00081g de oxígeno en electrodo contrario. Son correctas las propuestas c y d.

147. Cuando Faraday realizó la electrólisis del agua acidulada con ácido sulfúrico, observó que los resultados eran independientes, de la concentración del ácido sulfúrico empleado, del tamaño de los electrodos (nombre empleado por él, para los polos, que después completaría con los términos cátodo y ánodo), y sólo dependía de la cantidad de electricidad. La segunda electrólisis que realizó fue la del protocloruro de estaño (cloruro de estaño(II)), observando que en el cátodo se depositaban, cuando circulaban una cantidad determinada de carga eléctrica (96485 unidades de carga eléctrica), 58,5g. A éste peso lo denominó:

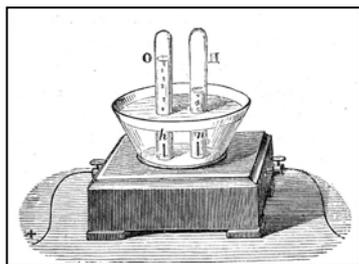
- a) Peso atómico del estaño
- b) Peso equivalente del estaño
- c) Peso molecular del estaño
- d) Peso del estaño

mientras que dicha cantidad de carga eléctrica más tarde recibiría el nombre de:

- a) Culombio
- b) Faradio
- c) Faraday
- d) Franklin

**SOLUCIÓN**

En aquella época se consideró el peso equivalente del estaño, y a la cantidad de carga eléctrica, Faraday. Son correctas las propuestas b en la primera y c en la segunda.



148. Para efectuar la electrólisis del agua Faraday inventó lo que llamó “volta-electrómetro”, que en 1838, Daniell cambió por voltámetro, y después, en 1902, coulómetro. En ella y en este caso, en el cátodo siempre se desprendía:

- a) Oxígeno molecular
- b) Oxígeno atómico
- c) Hidrógeno molecular
- d) Hidrógeno atómico

**SOLUCIÓN**

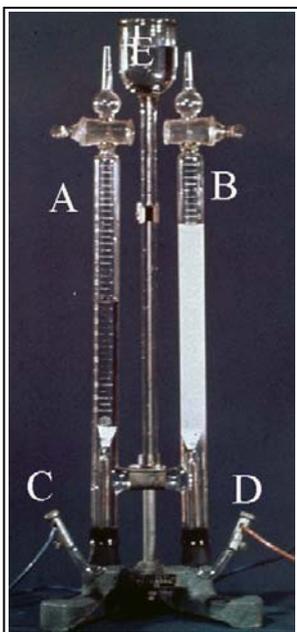
En electrólisis del agua, en el cátodo (electrodo negativo),  $2H^+ + 2e^- = H_2$ . O sea como se indica en c, hidrógeno molecular.

149. El coulombio se creó como unidad de cantidad de electricidad, en 1881, en París, en una reunión internacional de electricistas, pero fue definido en la conferencia internacional de física, 3 años después como la cantidad de electricidad que al pasar por un voltámetro de agua desprendía 0,00001016g de hidrógeno y a esta cantidad se le llamó:

- Equivalente químico del hidrógeno
- Equivalente electroquímico del hidrógeno
- Peso equivalente del hidrógeno
- Peso de un átomo de hidrógeno

**SOLUCIÓN**

Sería el equivalente electroquímico del hidrógeno, ya que éste se definió así. Es correcta la propuesta b.



150. En 1865, se publica Hofmann su libro “Una introducción a la Moderna Química experimental y teórica”. En él aparece el voltámetro con receptáculo para las disoluciones a ser electrolizadas, de ahí que los actuales lleven su nombre. El voltámetro de la figura, se electroliza agua acidulada:

- C es el electrodo positivo o ánodo
- D es el electrodo negativo o cátodo
- En A se recoge hidrógeno molecular
- En B se recoge hidrógeno molecular

**SOLUCIÓN**

En la electrólisis del agua se producen las siguientes reacciones redox. En el ánodo, electrodo positivo,  $2OH^- - 2e \Rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$ , mientras que en el cátodo:  $2H^+ + 2e \Rightarrow H_2$ , lo

cual quiere decir que el volumen de gas desprendido en el cátodo es el doble que en el ánodo. De lo observado en la figura C será un cátodo(-) y en A se recoge hidrógeno molecular, mientras que D, será un ánodo(+) y en B se recogerá oxígeno. Es correcta la propuesta c.

151\*. La electrólisis aunque es un proceso redox, los agentes oxidante y reductor no son sustancias químicas sino los electrodos de la pila donde se produce la descarga de los iones, en este caso la reacción nunca es espontánea, sino que se produce aquella que necesita menos energía libre, dada por la diferencia de potenciales redox:

- En el ánodo una oxidación
- En el cátodo una reducción
- En el ánodo una reducción
- En el cátodo una oxidación

**SOLUCION**

Según lo visto, en el cátodo los iones positivos ganan electrones (reducción), mientras que en el ánodo los iones negativos pierden electrones(oxidación). Son correctas las propuestas a y b.

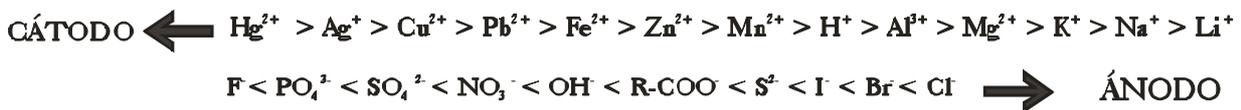
152\*. En la tabla de potenciales estándar se tomaba al par  $H^+/H_2$ , como potencial 0, sin embargo en una disolución acuosa de una sal neutra, dado que el  $pH=7$ , el potencial redox de dicho par no es 0, sino que aplicando la ecuación de Nernst, es  $-0,40V$ , como ya se vio en redox7, por eso si tenemos una disolución acuosa de cloruro de estaño(II): en el cátodo:

- Se descargará el estaño
- Se desprenderá hidrógeno
- Se desprenderá oxígeno
- Se desprenderá cloro

**SOLUCIÓN**

Al cátodo van los iones  $H^+$  y  $Sn^{2+}$ , se descargará preferentemente, el que suponga menor gasto de energía. Si el  $pH=7$ , se descargaría preferentemente el  $Sn^{2+}$ , sin embargo como la disolución no se mantiene neutra, sino ácida, por la hidrólisis, en la práctica lo hace el  $H^+$ . Son correctas las propuestas a y b.

	V
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	2,87
$PbO_2 + 2e \rightarrow Pb^{2+}$	1,68
$MnO_4^- + 5e \rightarrow Mn^{2+}$	1,52
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 6e \rightarrow 2Cr^{3+}$	1,33
$O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O$	1,23
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,06
$NO_3^- + 3e \rightarrow NO$	0,96
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0,53
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,24
$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb$	-0,36
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,19
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
$K^+ + e \rightarrow K$	-2,92
$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,05



153\*. Dada la tabla de iones que irán a descargarse a los electrodos respectivos en orden de prioridad dirás que en el caso de que tuvieras disoluciones acuosas de nitrato de plata y cloruro de cobre(II), observarías que:

- a) En el cátodo se descargaría primero el ion con más carga positiva
- b) En el ánodo se desprendería cloro prioritariamente
- c) En el cátodo se descargaría el ion plata prioritariamente
- d) En el ánodo se desprendería oxígeno

**SOLUCIÓN**

Según el listado dado, en el cátodo se descargará prioritariamente cloro, del ion  $\text{Cl}^-$ , antes que el oxígeno del  $\text{OH}^-$ , mientras que en el ánodo, el ion  $\text{Ag}^+$ , se descargará prioritariamente al  $\text{Cu}^{2+}$ , aunque este tenga mas carga. Son correctas la b, c y d.

O sea en el ánodo ocurrirá primero  $2\text{Cl}^- - 2e \Rightarrow \text{Cl}_2$  y después:  $2\text{OH}^- - 2e \Rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , mientras que en el cátodo, primero  $2\text{Ag}^+ + 2e \Rightarrow 2\text{Ag}$  y después  $\text{Cu}^{2+} + 2e \Rightarrow \text{Cu}$

154\*. Hemos visto que a través de la electrólisis ígnea se pudieron obtener electrólíticamente muchos metales, con el inconveniente de fundir sus sales, sin embargo dichas sales casi siempre solubles, por lo que sería mucho más fácil disolverlos en agua y someter las disoluciones a electrólisis, para que los metales se depositaran en el cátodo. Sin embargo este procedimiento no es posible ya que :

- a) Sólo valdría para obtener plata, cobre y plomo
- b) Sólo se podrían obtener los metales alcalinos y alcalinotérreos
- c) Se descargaría antes el ion  $\text{H}^+$
- d) Sería un procedimiento muy costoso

**SOLUCIÓN**

Como se aprecia en el listado del test 153, los metales alcalinos, alcalinotérreos y térreos, se descargan en el cátodo con mayor dificultad que el hidrógeno positivo, por lo que si se quiera obtenerlos por electrólisis de sus disoluciones acuosas, lo único que se desprendería sería hidrógeno, formándose el hidróxido correspondiente en la disolución. Sólo se podrían obtener los metales que están por delante del  $\text{H}^+$ , esto es Ag, Cu, Hg, y Pb. De todas formas el proceso consumiría mucha energía cuyo costo sería mayor que el de otros procedimientos de obtención. Son correctas las propuestas a y d.

155. Si quisiéramos hacer la electrólisis de una disolución de cloruro sódico empleando el montaje, con una pila de 1,5V , con los datos de la tabla de potenciales, veríamos que:

- a) La electrólisis se pararía enseguida
- b) Necesitaría una pila que generara una diferencia de potencial mayor
- c) Se produciría gas cloro en el ánodo
- d) Se depositaría sodio en el cátodo

**SOLUCIÓN**

La diferencia de potencial que generaría una pila así formada sería , según los datos de la tabla (test 152):

$1,36 - (-2,71) = 4,06\text{V}$ , por lo tanto con una pila de 1,5V no se podría efectuar la electrólisis. Es correcta la propuesta b.

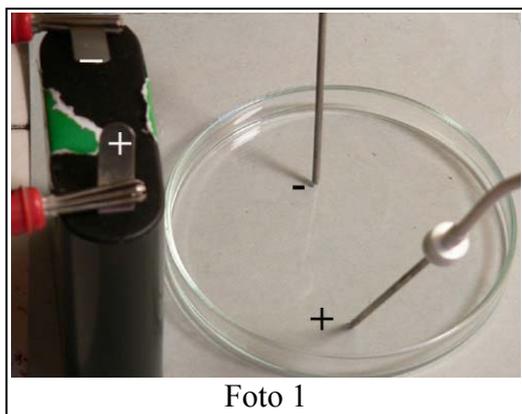


Foto 1

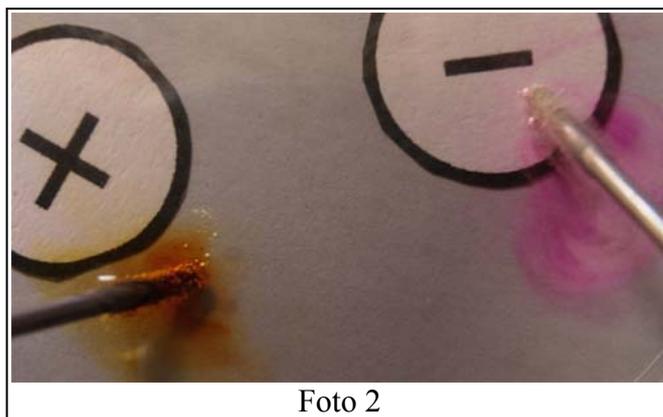


Foto 2

155. Empleando el dispositivo descrito en la foto 1, se realiza la electrólisis de una disolución de yoduro potásico al que se le ha añadido unas gotas de fenolftaleína (vira a rosa en medio básico), teniendo en cuenta la tabla de descargas del test 153, y observando la foto 2, podrás asegurar que:

- En el cátodo se obtiene potasio
- En el ánodo se desprende oxígeno y yodo marrón
- La disolución obtenida tiene pH mayor de 8
- En el cátodo se desprenden burbujas de hidrógeno

#### SOLUCIÓN

Los procesos se podrían explicar, a un nivel elemental, con el dibujo de la figura 2, que corresponde al esquema a los iones que existen al principio en la disolución, indicando las flechas, aquéllos, que según los procesos redox, se descargarán. El indicador fenolftaleína, actuará como “chivato”, en aquellas zonas cuyo pH suba de 10 (vira de incoloro a rojizo-violáceo a  $\text{pH} > 10$ ).

Los procesos que tienen lugar, sin embargo, son más complicados, Si cubrimos unos milímetros del fondo de la caja Petri con una disolución diluida de KI, en la disolución aparecerán los iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{OH}^-$ . De acuerdo con lo enunciado antes, en el ánodo, se descarga primero el ion yoduro, según el proceso:

En el ánodo (+):  $2\text{I}^- - 2e = \text{I}_2(\text{s})$

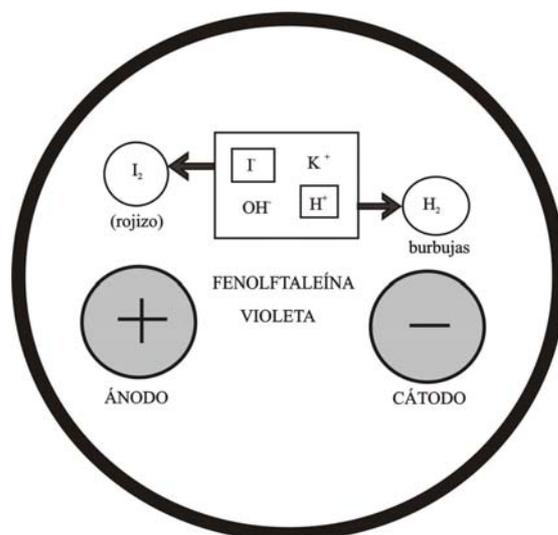
En el cátodo (-):  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2(\text{g})$

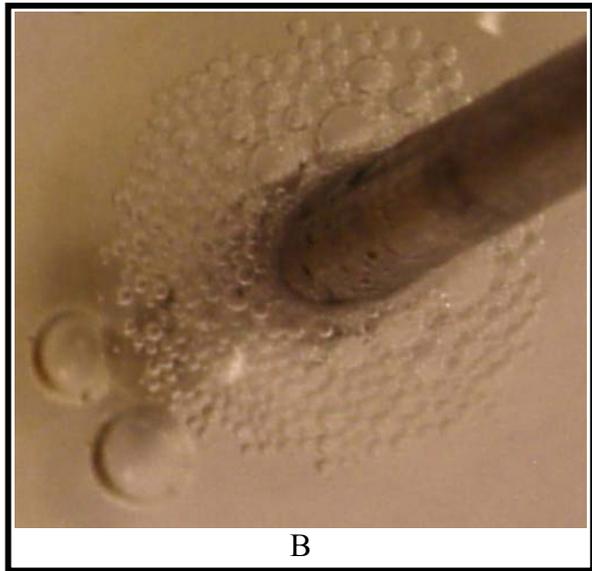
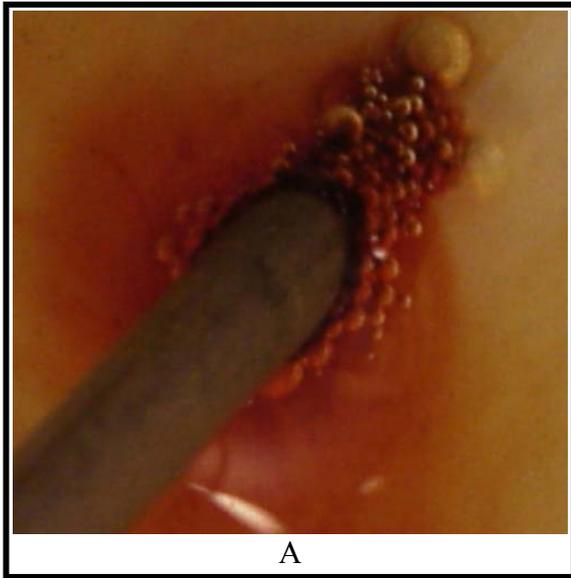
El  $\text{K}^+$  no se descarga, por lo que en disolución surge un exceso de  $\text{OH}^-$  respecto de los iones  $\text{H}^+$ , que se puede caracterizar por un aumento del pH, lo cual podrá provocar la aparición del color rojo violáceo de la fenolftaleína.

En el entorno de los electrodos, se modifica instantáneamente la concentración de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  (inicialmente el pH sería 7). La desaparición de  $\text{H}^+$  al descargarse en el cátodo hace que en esa zona aumente especialmente la concentración de iones  $\text{OH}^-$

En la primera foto se observa el desprendimiento de burbujas de hidrógeno en el electrodo negativo, a partir de la reducción del  $\text{H}^+$ . Este hecho provoca la disminución de concentración de iones  $\text{H}^+$ . Por ese motivo la disolución con una gota de fenolftaleína, comienza en esta zona a tomar color rojizo

En el ánodo, se formará yodo molecular, pero realmente no se encuentra en esta disposición, ya que se vería su color pardo violeta característico. Como es muy soluble en KI, forma en esa disolución complejos  $\text{KI}_3$  y  $\text{KI}_5$  (este último se podría reconocer con disolución de almidón, ya que se introduce en el hueco helicoidal que forma la amilosa, produciendo un complejo con un color azul oscuro).





157\*. Las fotos A y B, corresponde a los electrodos empleados en la electrólisis de una disolución de yoduro potásico. En la foto A, se describe los siguientes posibles procesos:

- a)  $2I^- - 2e \Rightarrow I_2$       b)  $2H^+ + 2e \Rightarrow H_2$       c)  $2OH^- - 2e \Rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$       d)  $2K^+ + 2e \Rightarrow 2K$

correspondiendo a

- a) *Ánodo*                      b) *Cátodo*                      c) *Polo positivo*                      d) *Polo negativo*

mientras que en la B, se producirán:

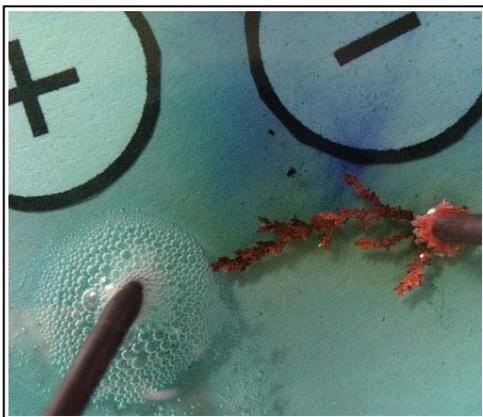
- a)  $2I^- - 2e \Rightarrow I_2$       b)  $2H^+ + 2e \Rightarrow H_2$       c)  $2OH^- - 2e \Rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$       d)  $2K^+ + 2e \Rightarrow 2K$

correspondiendo a

- a) *Ánodo*                      b) *Cátodo*                      c) *Polo positivo*                      d) *Polo negativo*

**SOLUCIÓN**

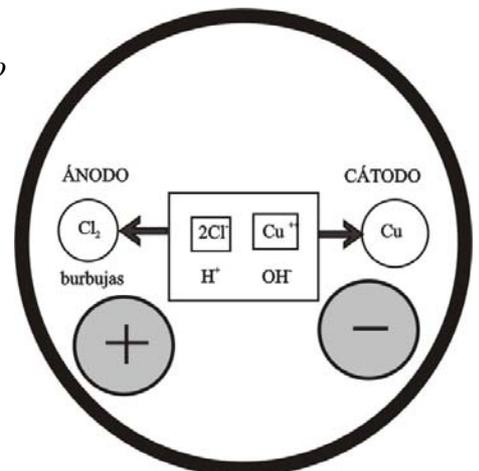
Por lo explicado en test anteriores, y teniendo en cuenta el listado del test 153, dado que en A se desprende yodo y un gas, se tratará de una foto del ánodo, y el proceso prioritario será  $2I^- - 2e \Rightarrow I_2$ , y las burbujas corresponden al  $O_2$ , en el proceso secundario  $2OH^- - 2e \Rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$ . La fotografía B corresponde a un proceso catódico  $2H^+ + 2e \Rightarrow H_2$  y las burbujas desprendidas son de  $H_2$ . Son correctas las propuestas a, y a en la A, y b y b en la B.



158. Se prepara la electrólisis de una disolución de cloruro de cobre (II), al que se le ha echado una gota de violeta de metilo, con un montaje similar al dado en la foto 1(test 155). En un momento determinado se realiza una foto los electrodos en dicha electrólisis, de su observación deducirás que:

- a) *En el cátodo se deposita cobre*  
 b) *En el cátodo se desprende hidrógeno*  
 c) *En el ánodo se desprende oxígeno*  
 d) *En el ánodo se desprende cloro*

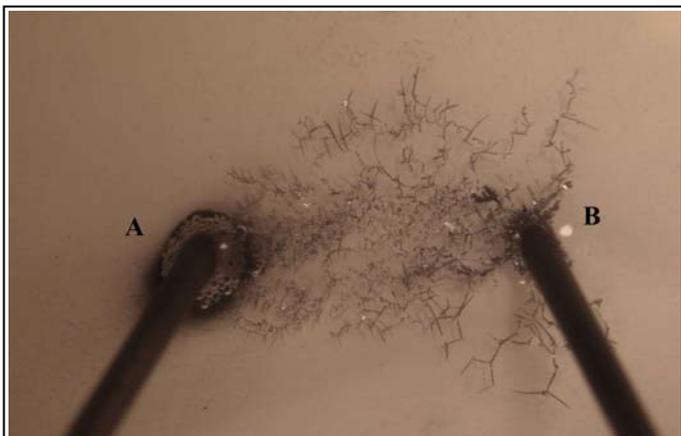
**SOLUCIÓN**



La electrólisis de cloruro de cobre (II), se realiza con electrodos metálicos, partiendo de una disolución 0,1M. En el esquema se explica lo que sucede en las proximidades de los electrodos, de acuerdo con lo explicado en desarrollos anteriores.



La disolución tendrá un pH neutro. El color se debe a que se ha agregado violeta de metilo. Se observa el crecimiento del depósito metálico, en forma de árbol



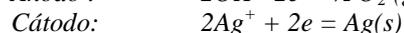
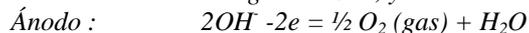
159. Se prepara la electrólisis de una disolución de nitrato de plata, con un montaje similar al dado en la foto 1( test 155). En un momento determinado se realiza una foto de dicha electrólisis, de ella deducirás que:

- a) B es el cátodo
- b) A es el cátodo
- c) En B se produce un árbol de plata
- d) En A se desprende oxígeno

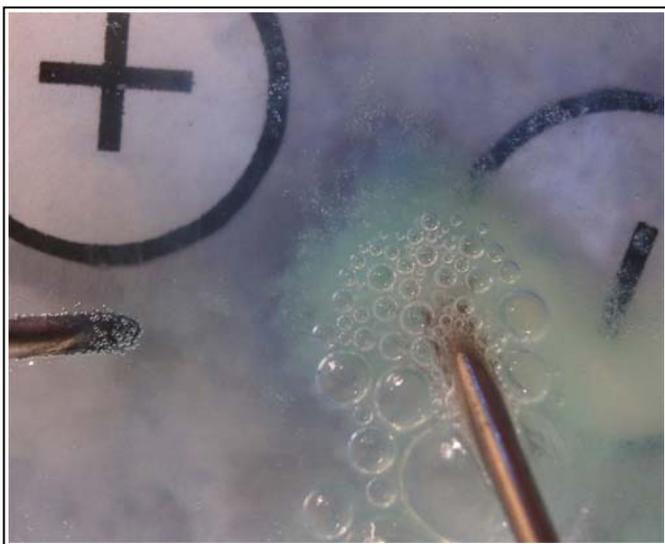
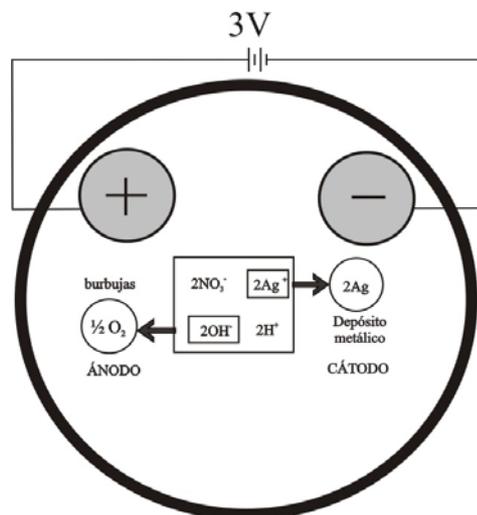
SOLUCIÓN

La electrólisis del nitrato de plata, sal bastante soluble en agua, en una disolución bastante concentrada (0,5M) se produce a través de los fenómenos descritos en el dibujo, de acuerdo con la facilidad de descarga de los iones en los electrodos respectivos

En el ánodo se descargará el OH<sup>-</sup>, y en el cátodo el Ag<sup>+</sup>



quedando en disolución ácido nítrico, que atacará al electrodo metálico y producirá un pH ácido, por formación de ácido nítrico en la disolución



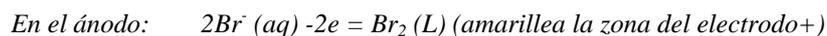
160. Se prepara la electrólisis de una disolución de bromuro sódico, al que se le ha echado una gota de azul de bromotimol (vira a azul en medio básico), con un montaje similar al dado en la foto 1(test 155). En un momento determinado se realiza una foto de dicha electrólisis, de su observación deducirás que:

- a) En el cátodo se deposita sodio
- b) En el cátodo se desprende hidrógeno
- c) La disolución pasa de pH7 a básico
- d) En el ánodo se desprende bromo

SOLUCIÓN

La electrólisis del bromuro sódico es similar a la del yoduro, con la salvedad de que el bromuro al descargarse y producir bromo, su aparición es menos llamativa que la del yodo, al disolverse en el agua(sólo se ve un color amarillento). El proceso se esquematiza en el dibujo dado.

Los procesos redox serían:



también se desprende algo de oxígeno(pequeñas burbujitas)



En la disolución quedarían los iones Na<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>

Para determinar la variación del pH en las inmediaciones del ánodo se emplea el azul de bromotimol que vira a azul en medio básico.

El cambio de color a verde, posiblemente por reacción del bromo con el propio indicador o por combinación de sus colores característicos según el pH.

