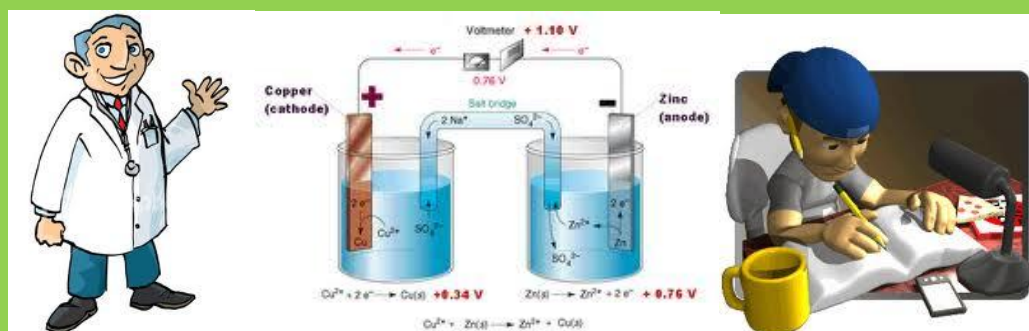


Cuestiones y Problemas de Oxidación – Reducción. Electroquímica.



NOTA DEL PROFESOR:

Posiblemente sea la primera vez que os encontráis con una colección de problemas que a su vez están resueltos. Quiero daros unas pautas a seguir, consejos, indicaciones para que podáis trabajar con éxito:

- Debéis tener estudiado el tema en cuestión.
- Leer el problema y no VAYAIS NUNCA A VER LA RESOLUCIÓN DEL PROFESOR. Meteros dentro del ejercicio, hacer vuestros planteamientos teóricos, aplicar las Matemáticas y obtener el resultado. Entonces podéis coincidir o no con la resolución del profesor. Si coincidimos FABULOSO, si no coincidimos, no desesperaros.
- Hacemos un nuevo planteamiento, eliminamos los errores del primero, nos encontramos con una nueva situación. Realizamos operaciones y obtenemos el resultado. Si volvemos a fallar.
- Nos vamos a la resolución del profesor, analizando lo que él ha hecho. El profesor se puede equivocar. Intentar entender el planteamiento del profesor y si estáis de acuerdo habréis resuelto el problema.

Ejercicio resuelto nº 1

El KMnO_4 , en medio ácido sulfúrico, reacciona con el H_2O_2 para dar MnSO_4 , O_2 , H_2O y K_2SO_4 . a) Ajuste la reacción molecular por el método del ión-electrón. b) ¿Qué volumen de O_2 medido a 1520 mm de mercurio y 125°C se obtiene a partir de 100 gramos de KMnO_4 ?

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$

Masas atómicas: C = 12 ; O = 16 ; K = 39 ; Mn = 55

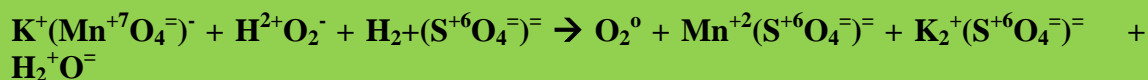
Resolución



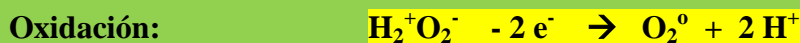
- La reacción que tiene lugar es la siguiente:



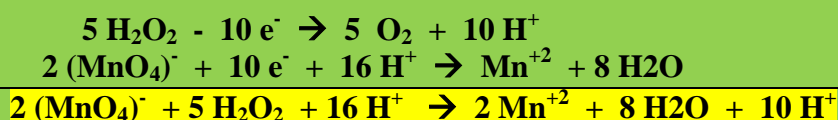
Números de oxidación:



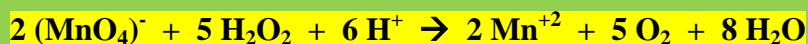
Las semirreacciones de oxidación-reducción son las siguientes:



Para ajustar el balance electrónico multiplicamos la primera por 5 y la segunda por 2:



reduciendo especies semejantes (H^+) nos queda la reacción iónica global siguiente:



pasamos estos coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b) 1520 mm Hg ; 125°C ; 100 g KMnO_4 ; Mm $\text{KMnO}_4 = 158 \text{ g/mol}$

Según la reacción química:



Moles de KMnO_4 puestos en juego:

$$100 \text{ g } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{158 \text{ g } \text{KMnO}_4} = 0,633 \text{ moles } \text{KMnO}_4$$

$$0,633 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 1,58 \text{ moles } \text{O}_2$$



$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

1520

$$\frac{1520}{760} \cdot V = 1,58 \cdot 0,082 (273 + 125) ; V = 25,8 \text{ L}$$

Ejercicio resuelto nº 2

Explique razonadamente si son ciertas o no cada una de las siguientes afirmaciones:

- El número de oxidación del cloro en ClO_3^- es -1 .
- Un elemento se reduce cuando su número de oxidación cambia de menos a más negativo.
- Una especie se oxida cuando gana electrones.

Resolución



a) **FALSA**. El número de oxidación es $+5 \rightarrow (\text{Cl}^{+5}\text{O}_3^-)$.

b) **VERDADERA**. Pasar a número de oxidación más negativo implica ganar electrones. Cuando un elemento químico gana electrones se **REDUCE**.

c) **FALSA**. Cuando una especie química gana electrones su número de oxidación se hace más negativo, lo que implica una reducción.

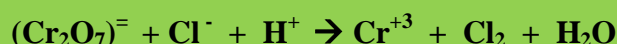
Ejercicio resuelto nº 3

El dicromato de potasio, en medio ácido, oxida los iones cloruro hasta cloro reduciéndose a sal de cromo (III). a) Escriba y ajuste por el método ión-electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior. b) Calcule cuántos litros de cloro, medidos a 20°C y $1,5 \text{ atm}$, se pueden obtener si 20 mL de dicromato de potasio $0,20 \text{ M}$ reaccionan con un exceso de cloruro de potasio en medio ácido. Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$.

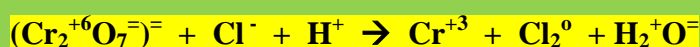
Resolución



a) La reacción iónica que tiene lugar es:



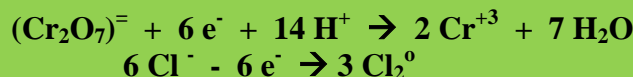
los números de oxidación son:



Las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Multiplicamos la segunda por 3 para ajustar el balance electrónico:



- b) 20°C ; 1,5 Atm.
20 mL K₂Cr₂O₇ 0,20 M.

La estequiometría de la reacción nos dice: $1 \text{ mol } (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{\ominus} / 3 \text{ moles } \text{Cl}_2$

Nº de moles de K₂Cr₂O₇ puestos en juego:

$$\text{N}^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,20 \cdot 0,020 = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$4 \cdot 10^{-3} \text{ moles } (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{\ominus} \cdot \frac{3 \text{ moles } \text{Cl}_2}{1 \text{ mol } (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{\ominus}} = 0,012 \text{ moles } \text{Cl}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow 1,5 \cdot V = 0,012 \cdot 0,082 (273 + 20) \rightarrow V = 0,192 \text{ L}$$

Ejercicio resuelto nº 4

a) Supóngase una celda electroquímica que funciona en el sentido espontáneo de la reacción de la celda(celda voltaica). Decir razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo.
- Los electrones atraviesan el puente salino.
- La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.

NOTA: Se pueden facilitar las respuestas dibujando un esquema de la celda voltaica.

b) Cuando el cloruro de sodio se funde y se electroliza con electrodos inertes, ¿ qué producto se forma en el ánodo?, ¿ y en el cátodo?. Escribir ambas reacciones.

Resolución

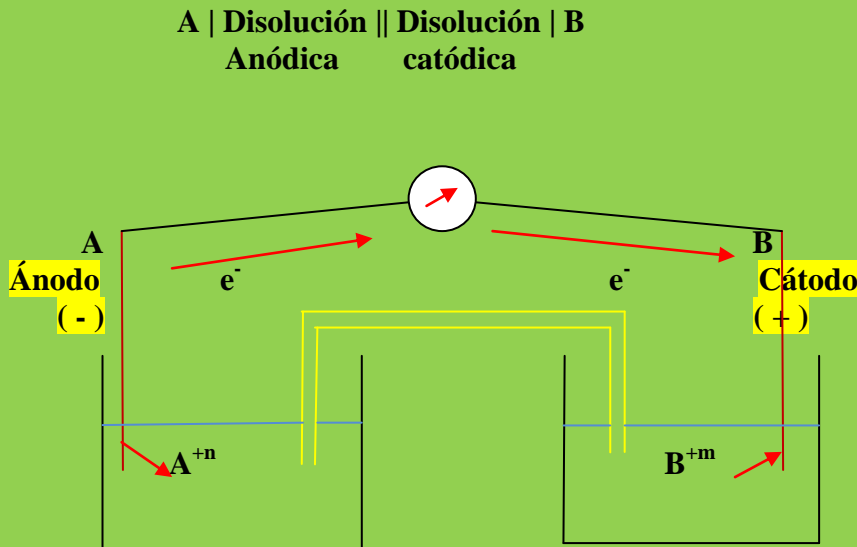


a) En toda celda electroquímica la oxidación se produce en el ANODO. Si la celda es voltaica (pila), el ánodo es una fuente de electrones y actúa como polo negativo. En él se generan los electrones que tomará el oxidante para reducirse, proceso que se dará en el CÁTODO. Según esto, será:

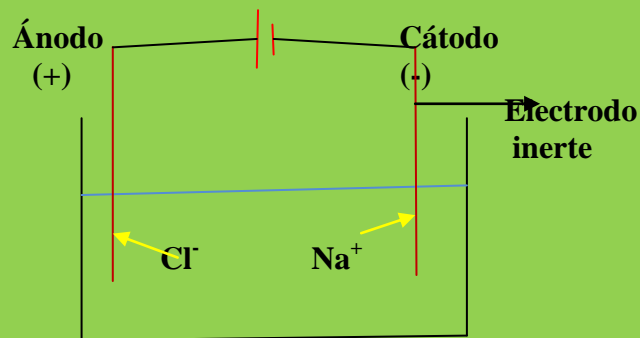
53 CUESTIONES Y PROBLEMAS RESUELTOS (SELECTIVIDAD) SOBRE
OXIDACIÓN – REDUCCIÓN Y ELECTROQUÍMICA

- 1) **FALSO**. Según lo expuesto anteriormente.
- 2) **FALSO**. La misión del puente salino es cerrar el circuito eléctrico, y , mediante el electrólito contenido en él, mantener la neutralidad de carga en las proximidades de los electrodos.
- 3) **CIERTO**. Según lo expuesto en la introducción, la reducción se produce en el cátodo, electrodo al cual van los electrones y que actúa, por tanto, como electrodo positivo.

Explicemos todo esto con un dibujo de una pila tipo Daniell:



b)



Según lo expuesto en el apartado anterior, al ánodo irán los iones cloruro (Cl^-), que se oxidarán a cloro gaseoso (Cl_2), y al cátodo irán los iones sodio (Na^+) que se reducirán a sodio metálico (Na). Es decir, en el ánodo se desprenderá cloro, y en el cátodo se irá depositando sodio. Las dos semirreacciones que tienen lugar son:



Ejercicio resuelto nº 5

El ácido sulfúrico y el bromuro potásico reaccionan según la reacción (sin ajustar):

Ac. Sulfúrico + Bromuro potásico → Dióxido de azufre + Bromo + sulfato potásico

agua.

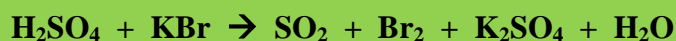
- Ajustar la reacción por el método del ion-electrón.
- ¿ Cuántos gramos de bromuro potásico reaccionan con un gramos de ácido aulfúrico.

Datos: Masas atómicas: H = 1 ; O = 16 ; S = 32 ; K = 39 ; Br = 80.

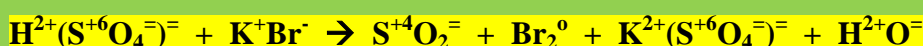
Resolución



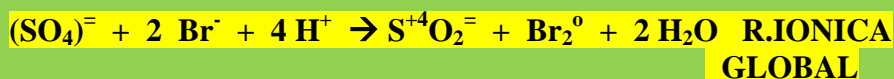
a) Reacción molecular:



Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Reacción molecular ajustada:



b) $m = 1 \text{ g H}_2\text{SO}_4$; $M_m \text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$; $M_m \text{KBr} = 119 \text{ g/mol}$.



$$1 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \cdot 119 \text{ g KBr}}{2 \cdot 98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 1,21 \text{ g KBr}$$

Ejercicio resuelto nº 6

El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de plomo (II), obteniéndose sulfato de plomo (II), dióxido de nitrógeno y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- ¿ Qué volumen de ácido nítrico 0,05 molar se necesita para oxidar 10 gramos de sulfuro de plomo (II)?.

Datos: Masas atómicas: Pb = 207 ; S = 32.

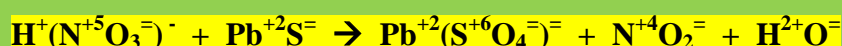
Resolución



Reacción molecular:



Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 8:



reduciendo especies semejante:



Reacción molecular ajustada:



b) 8 moles HNO_3 / 1 mol PbS

Mm HNO_3 = 63 g/mol ; Mm PbS = 239 g/mol.

$$10 \text{ g PbS} \cdot \frac{8 \cdot 63 \text{ g HNO}_3}{239 \text{ g PbS}} = 21 \text{ g HNO}_3$$

$$M = \frac{m}{Mm \cdot V(L)} ; \quad 0,05 = \frac{21}{63 \cdot V} ; \quad V = 6,66 \text{ L}$$

Ejercicio resuelto nº 7

Se monta una pila galvánica introduciendo un electrodo de cinc en una disolución 1 M de nitrato de cinc y un electrodo de plata en una disolución 1 M de nitrato de plata.

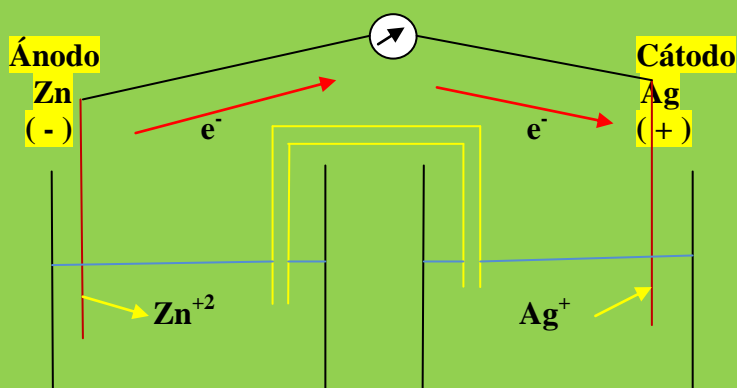
- Dibuja un esquema de la pila indicando el cátodo, el ánodo y el sentido de la corriente de electrones por el circuito externo.
- Calcula la fuerza electromotriz estándar E° de la pila.

Datos: $E^\circ \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$. $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,79 \text{ V}$.

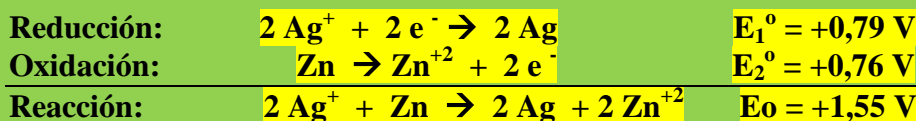
Resolución



a) A la vista de los potenciales de reducción, al ser mayor el del sistema Ag^+/Ag , el ion Ag^+ será la especie que se reduzca, obligando al cinc a oxidarse. Es decir, el electrodo de cinc cederá electrones, que pasarán por el circuito para que los tomen los iones Ag^+ . Estos formarán plata metálica, depositándose sobre el electrodo de plata. El electrodo de cinc será el ánodo, ya que se produce la oxidación, y será el polo negativo de la pila, mientras que el electrodo de plata, donde tiene lugar la reducción, actuará como cátodo (polo positivo). En la figura adjunta consta todo lo dicho:



b) La fuerza electromotriz estándar de la pila, E^0 , se obtiene a partir de los potenciales de electrodo de las dos semirreacciones que tienen lugar:



Nota: La primera semirreacción ha sido multiplicada por 2 para ajustar el número de electrones, operación que no modifica el valor del potencial de electrodo correspondiente.

Ejercicio resuelto nº 8

Se dispone de dos disoluciones acuosas: una de cloruro sódico 12,0 M y otra de yoduro sódico 1 M. Si a cada una de ellas se añade bromo elemental:

- Señale y justifique si ocurrirá alguna reacción química y fórmulela en su caso.
- Calcule el potencial normal de la pila a que puede dar lugar dicha reacción.

Datos: $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,067 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,35 \text{ V}$.

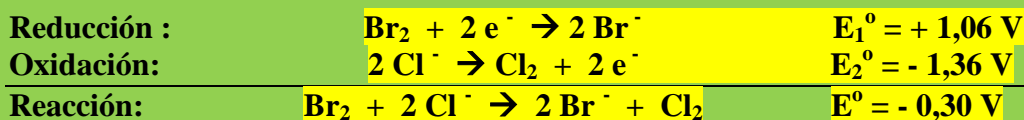
Resolución



a) y b) Vamos a resolver los dos apartados simultáneamente, ya que se encuentran íntimamente relacionados. Las dos posibles reacciones son:

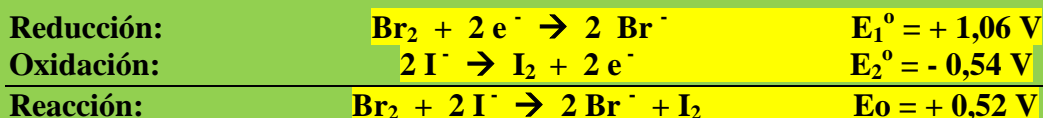


siendo ambos procesos redox. En la primera reacción, la especie oxidante es el Br_2 y la especie reductora, el ion Cl^- , mientras que en la segunda reacción el ion I^- es el reductor. Se puede demostrar que para que un proceso redox transcurra espontáneamente, presión y temperatura constante ha de ser $E > 0$, es decir, que el potencial normal de la pila sea positivo. Escribiendo para ambas reacciones las dos semirreacciones que tienen lugar tendremos:



Proceso que **NO SERÁ ESPONTÁNEO** puesto que $E < 0$.

Para la segunda reacción será:



Y ahora, al ser $E_0 > 0$, la reacción:



tendrá lugar **ESPONTANEAMENTE**, siendo el potencial normal de la pila así formada **0,52 V**.

Ejercicio resuelto nº 9

El ácido nítrico oxida el Cu a Cu^{+2} , y se desprenden vapores nitrosos.

- Escribe la reacción, ajustándola por el método del ion-electrón y suponiendo que el único gas que se desprende es el monóxido de nitrógeno.
- Indica qué especie química es el oxidante y cuál es el reductor.
- Calcula la cantidad de ácido nítrico 2 M necesario para disolver 5 gramos de cobre.

Datos: Masas atómicas: N = 14 ; O = 16 ; H = 1 ; Cu = 63,5.

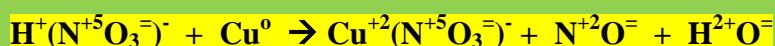
Resolución



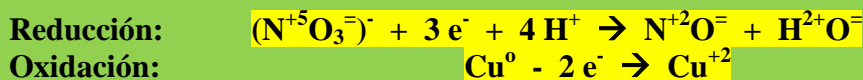
a) Reacción molecular:



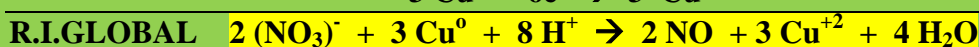
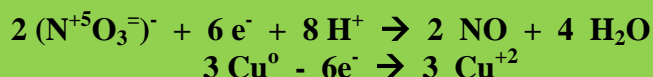
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación – reducción:



Multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 3 para ajustar el balance electrónico:



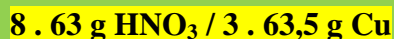
Pasamos estos coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b) Según las semirreacciones anteriores podemos decir que: la especie química oxidante es el **ácido nítrico** y la especie reductora el **metal cobre**.

c) **8 moles HNO₃ / 3 at-g Cu**

Mm HNO₃ = 63 g/mol ; Ma Cu = 63,5 g/ at-g



$$5 \text{ g Cu} \cdot \frac{8 \cdot 63 \text{ g HNO}_3}{3 \cdot 63,5 \text{ g Cu}} = 13,22 \text{ g HNO}_3$$

$$M = \frac{m}{\text{Mm} \cdot V(\text{L})} ; 2 = \frac{13,22}{63 \cdot V} ; \quad V = 0,105 \text{ L}$$

Ejercicio resuelto nº 10

Los potenciales normales (estándares) de reducción de los pares Zn⁺²/Zn y Fe⁺²/Fe son respectivamente, - 0,76 y - 0,44 V. a) ¿ Qué ocurriría si a una disolución de sulfato de hierro (II), le añadimos trocitos de Zn? b) ¿ Y si le añadimos limaduras de Cu?.

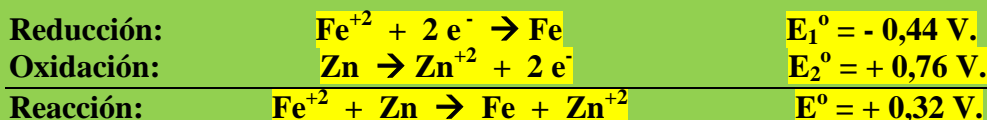
Datos: E° (Cu⁺²/Cu) = 0,34 V.

Razone las contestaciones.

Resolución



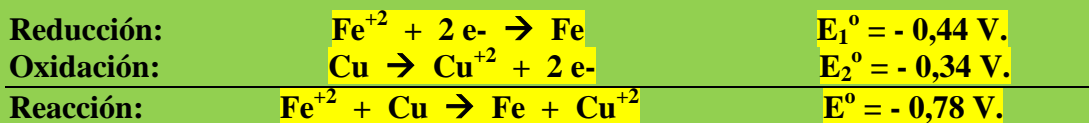
a) A la vista de los potenciales de reducción, al ser mayor el del sistema Fe⁺²/Fe, el ion Fe⁺² tenderá a reducirse, obligando al Zn a oxidarse, esto es, a ceder electrones. Por tanto, al añadir trocitos de Zn, a una disolución de FeSO₄, que deja libre iones Fe⁺² (e iones SO₄⁻), precipitaría hierro metálico y pasarían a la disolución iones Zn⁺². Este proceso se entiende mejor escribiendo las dos semirreacciones, la reacción global y calculamos su fuerza electromotriz. Es decir:



Proceso que será **espontáneo** al ser $E > 0$.

b) Ahora, al ser mayor el potencial de reducción del sistema Cu⁺²/Cu, el Cu no se oxidará frente a los iones Fe⁺², por lo que al añadir limaduras de Cu a la

disolución de sulfato de hierro (II), **NO OCURRIRÁ NADA**. Siguiendo un planteamiento análogo al del apartado anterior sería:



Y ahora, al ser $E < 0$, el proceso **NO TENDRÁ LUGAR ESPONTÁNEAMENTE**.

Ejercicio resuelto nº 11

Se dispone de un conjunto de barras de cobre, hierro, cinc y plata, además de sales de estos elementos.

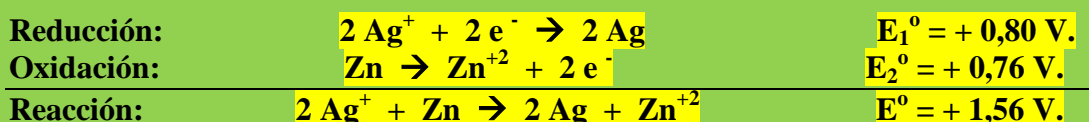
- a) ¿Cuál es la pila que podría montarse con el mayor potencial estándar? ¿Cuánto valdrá este potencial?.
- b) Haz un diagrama esquemático de la pila formada entre el electrodo de Cu^{+2}/Cu y el de Fe^{+2}/Fe , indicando el cátodo, el ánodo, el oxidante y el reductor.

Datos: $E^0(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$.

Resolución



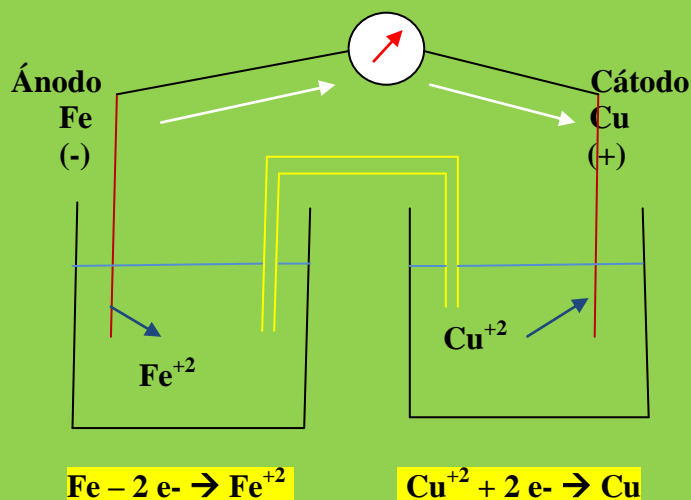
a) A la vista de los potenciales de reducción estándar dados, deberíamos tomar el sistema de mayor valor positivo, el más oxidante, y el sistema de mayor valor negativo, el más reductor. Las dos semirreacciones, la reacción iónica global y el potencial de la pila así formada serían:



NOTA: Hemos multiplicado por 2 la primera semirreacción para igualar el número de electrones.

b) Al tener el sistema Cu^{+2}/Cu mayor potencial de reducción que Fe^{+2}/Fe , el ion Cu^{+2} será la especie que se reduzca, el **OXIDANTE**, obligando al Fe a oxidarse. Este será por tanto el **REDUCTOR**

La figura nos muestra el esquema de la pila, formada por un electrodo de Cu y otro electrodo de Fe. Puesto que la oxidación siempre se da en el ánodo, este electrodo será el hierro. Por otro lado, el cátodo(o electrodo positivo) sería el Cu, y en él tendría lugar la reducción:



Ejercicio resuelto nº 12

Ajusta la siguiente ecuación mediante el método del ion-electrón, indicando la especie que actúa como oxidante y la que actúa como reductor:



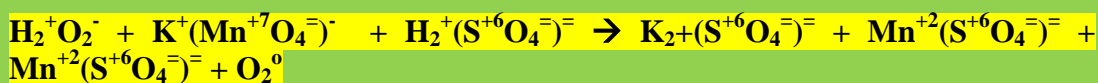
Resolución



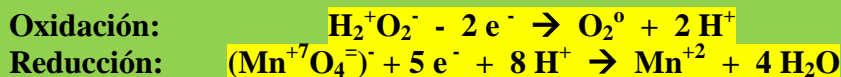
Reacción molecular:



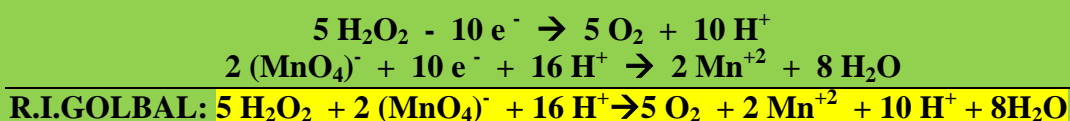
Números de oxidación:



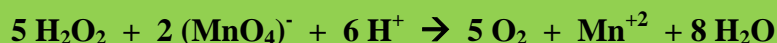
Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 5 y la segunda por 2 para ajustar el balance electrónico:



Reducimos especies semejantes:



pasamos los coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



Según las semirreacciones anteriores, el permanganato de potasio actúa como agente **OXIDANTE** y el peróxido de hidrógeno como agente **REDUCTOR**.

Ejercicio resuelto nº 13

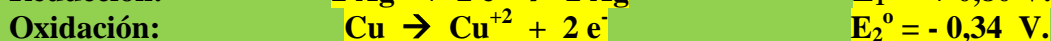
Dados los potenciales normales estándar de reducción de Cu^{+2}/Cu (0,34 V) y de Ag^+/Ag (0,80 V):

- ¿Cuál será la reacción espontánea que tendrá lugar en una pila formada por estos dos electrodos? ¿Por qué? . Calcule la f.e.m estándar de la pila.
- ¿ En qué sentido y por dónde circularán los electrones? ¿Cuál es el cometido del puente salino?. Haga un esquema de dicha pila. Escriba la notación de la pila.
- Establezca la diferencia entre el funcionamiento de una pila y de una cuba electrolítica.

Resolución

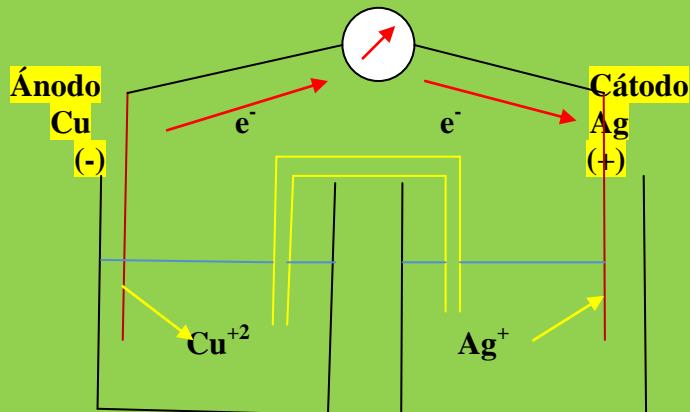


a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que $E > 0$. En el caso de los dos sistemas dados, Ag^+/Ag y Cu^{+2}/Cu , al tener mayor potencial de reducción el primer sistema, el ion Ag^+ será la especie que se reduzca, es decir, es el oxidante, obligando al Cu a oxidarse, que será por tanto la especie reductora. Las semirreacciones que tienen lugar y la fuerza electromotriz de la pila son:



Hemos multiplicado la primera semirreacción por 2 para ajustar el balance electrónico, lo cual no modifica el potencial de reducción correspondiente.

b)



Los electrones salen del ánodo, que es el electrodo donde se produce la oxidación, y es por tanto el polo negativo de la pila. Dichos electrones se dirigen por el circuito exterior al polo positivo o cátodo, verificándose aquí la reducción. El circuito eléctrico se cierra a través del puente salino que, además tiene como cometido eliminar, tanto como sea posible, el potencial eléctrico que se crea en la unión entre los dos electrodos. Suele consistir en una disolución muy concentrada de un electrólito cuyos iones tengan movilidades similares; por ejemplo, KCl. La notación de la pila es:



- c) Consultar los apuntes o libro de texto.

Ejercicio resuelto nº 14

Dada la siguiente reacción:



- Ajústela por el método del ion-electrón.
- Indique la especie química que se reduce y la que se oxida.
- Si quisiera construir una pila con esta reacción, indique la semirreacción que tiene lugar en el ánodo y la que ocurre en el cátodo.
- Calcule el potencial normal de la pila formada por estos dos electrodos.

Datos: $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}) = 1,33 \text{ V}$; $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

Resolución



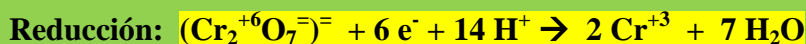
Reacción molecular:



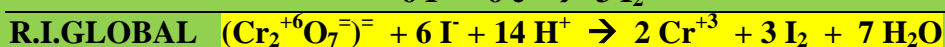
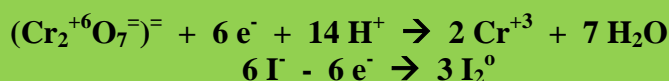
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación reducción:



Multiplicamos la segunda por 3 para ajustar el balance electrónico:



Pasamos los coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b) Según las semirreacciones anteriores la especie química que se reduce es el **dicromato potásico** y la especie química que se oxida es **el ácido yodhídrico, HI**.

c) En el ánodo siempre tiene lugar la **OXIDACIÓN**: por tanto, en dicho electrodo se producirá la oxidación de los iones I^- , formándose I_2 . En el cátodo, electrodo donde tiene lugar la **REDUCCIÓN**, se reducirá el dicromato de potasio.

d) El potencial normal de la pila sería la suma de los potenciales normales de electrodo, teniendo en cuenta que en el ánodo el proceso I^-/I_2 tiene potencial $-0,54$ V. Por tanto, será:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$E = 1,33 + (-0,54) = 0,79 \text{ V.}$$

El signo **positivo** nos indica que el proceso transcurrirá de forma **ESPONTÁNEA**, en condiciones normales.

Ejercicio resuelto nº 15

Sabiendo los potenciales normales estándar de reducción siguientes:

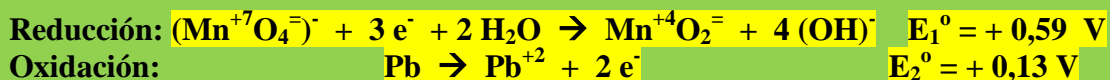
$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 0,59 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{+2}) = 1,45 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$, deducir razonadamente y escribiendo la reacción ajustada si:

- El permanganato puede oxidar el plomo elemental a plomo (II) en medio ácido.
- El plomo (II) puede ser oxidado a plomo (IV) por agua oxigenada en medio ácido.

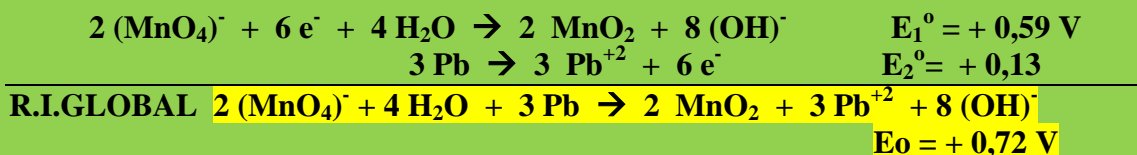
Resolución



a) La respuesta es que SI, ya que el potencial de reducción del sistema $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, $0,59 \text{ V}$, es mayor que el del sistema Pb^{+2}/Pb , $-0,13 \text{ V}$. Esto significa que el ion MnO_4^- sería el oxidante, obligando, por tanto, al plomo elemental a oxidarse. Esto puede verse, también, al escribir las dos semirreacciones, la global y su potencial. Si este es positivo, el proceso transcurrirá **ESPONTÁNEAMENTE**. Es decir:

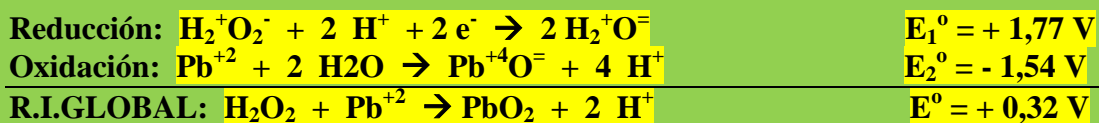


Multiplicando la primera por 2 y la segunda por 3:



Al ser $E > 0$ el proceso de oxidación del Pb por el ion $(\text{MnO}_4)^-$ tendrá lugar **ESPONTÁNEAMENTE**.

b) Siguiendo el planteamiento expuesto en el apartado anterior, la respuesta vuelve a ser **SI**. Tendremos:



como $E > 0$ el proceso propuesto es **ESPONTÁNEO**.

Ejercicio resuelto nº 16

Un método de obtención de cloro gaseoso se basa en la oxidación del ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose simultáneamente dióxido de nitrógeno y agua:

- Escriba la reacción ajustada por el método del ion-electrón.
- Determine el volumen de cloro obtenido, a 25°C y 1 atm, cuando se hacen reaccionar 500 mL de una disolución 2 M de HCl con ácido nítrico en exceso, si el rendimiento de la reacción es del 80%.

Resolución



Reacción molecular:



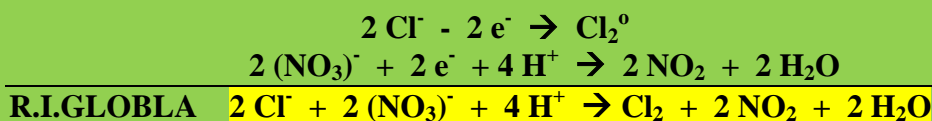
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la segunda por 2:



Pasamos los coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b) Moles de HCl puestos en juego:

$$n^\circ \text{ de moles} = M \cdot V(\text{L}) = 2 \cdot 0,5 = 1$$

Relación estequiométrica: $2 \text{ moles HCl} / 1 \text{ mol Cl}_2$

$$1 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ moles HCl}} = 0,5 \text{ moles de Cl}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow 1 \cdot V = 0,5 \cdot 0,082 \cdot (273+25) ; V = 12,22 \text{ L}$$

Al ser el rendimiento del 80%:

$$\frac{80}{100} \cdot 12,22 = 9,77 \text{ L}$$

Ejercicio resuelto nº 17

Se tiene una disolución de sulfato de cobre (II).

- calcule la intensidad de corriente que se necesita pasar a través de la disolución para depositar 5 gramos de cobre en 30 minutos.
- ¿ Cuántos átomos de cobre se habrán depositado?.

Datos: Masas atómicas: Cu = 63,5 ; Na = 6,023 · 10²³ átomos · mol⁻¹ ; F = 96500 culombios · mol⁻¹.

Resolución



a) Teniendo en cuenta el proceso que tiene lugar en el cátodo:



Podemos escribir: $96500 \text{ C} / M_{\text{aCu}} / 2 ; 96500 \text{ C} / 63,5/2 \text{ g} ; 96500 \text{ C} / 31,75 \text{ g Cu}$

$$5 \text{ g Cu} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{31,75 \text{ g Cu}} = 15196,85 \text{ C}$$

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{15196,85}{1800} = 8,4 \text{ A}$$

- b) $1 \text{ at-g Cu} / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos} ; 63,5 \text{ g Cu} / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$

$$5 \text{ g Cu} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 4,7 \cdot 10^{22} \text{ átomos}$$

Ejercicio resuelto nº 18

Ajuste por el método del ion-electrón las ecuaciones redox:

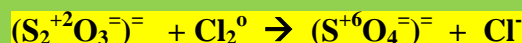
- a) $\text{S}_2\text{O}_3^{-2} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{-2} + \text{Cl}^-$ (medio ácido)
b) $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}^{-2} + \text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (medio básico)

Resolución

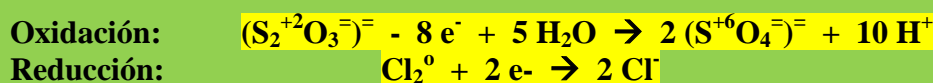


a) Reacción iónica: $(\text{S}_2\text{O}_3)^{-} + \text{Cl}_2 \rightarrow (\text{SO}_4)^{-} + \text{Cl}^-$

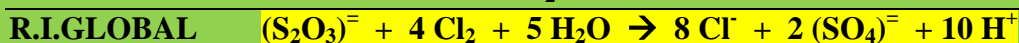
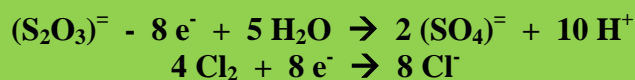
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



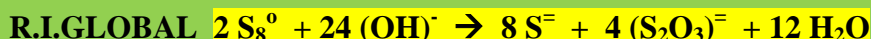
Multiplicamos la segunda por 4:



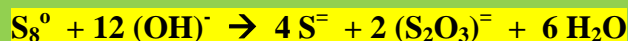
- b) $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}^{-} + (\text{S}_2\text{O}_3)^{-}$ (medio básico)



Semirreacciones de oxidación-reducción:

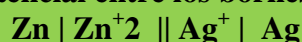


Que podemos dividir por 2 y nos queda:



Ejercicio resuelto nº 19

a) Halla la diferencia de potencial entre los bornes de la pila:



en la que sus electrodos son normales. Potenciales normales: $E^0(Ag^+/Ag) = 0,80 V$;
 $E^0(Zn^{+2}/Zn) = - 0,76 V$.

c) Dibuje un esquema de la pila anterior y describa las reacciones que tienen lugar: qué se oxida y qué se reduce, la polaridad, el sentido de la corriente y el de la migración de los iones.

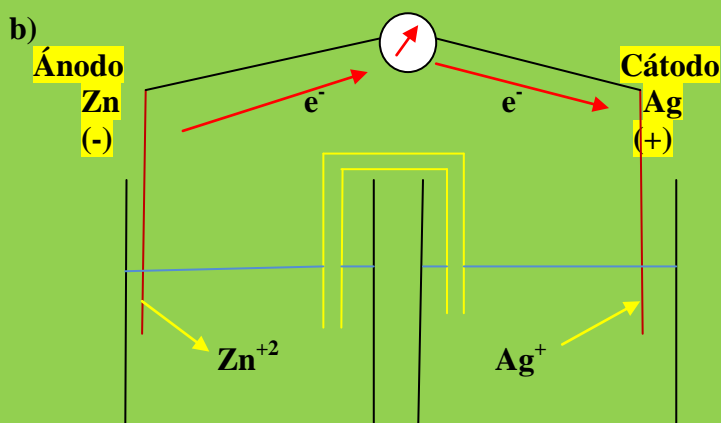
Resolución



a) La notación dada para la pila $Zn / Zn^{+2} || Ag^+ / Ag$, nos permite determinar inmediatamente que la diferencia de potencial entre sus bornes es:

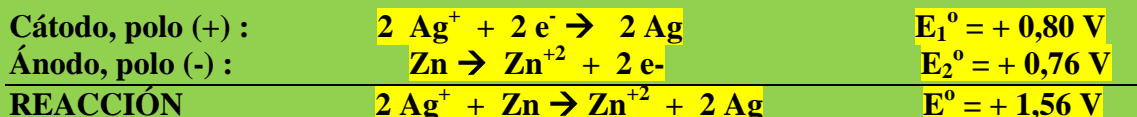
$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$E = 0,80 - (- 0,76) = 1,56 V$$



A la vista de los potenciales normales de los dos electrodos, al tener el sistema Ag^+/Ag mayor potencial de reducción, será el ion Ag^+ la especie que se reduzca, es decir, el oxidante, proceso que ocurre en el cátodo, y que actúa de polo positivo. Por tanto, el Zn será la especie que se oxide, es decir, el reductor. Y puesto que la oxidación siempre tiene lugar en el ánodo, que será el electrodo negativo, una barra de Zn metálico desempeñará el papel de electrodo. El sentido de la corriente

será del polo negativo, donde se producen los electrones, al polo positivo, donde los iones SO_4^- migrarán hacia el ánodo cerrando, por un lado, el circuito, y, por otro, evitando desequilibrios de carga en las proximidades del electrodo de Zn, donde la producción de iones Zn^{+2} originarán un exceso de carga positiva. Las dos semirreacciones que tienen lugar, y el proceso global de la pila es:



Hemos multiplicado la primera semirreacción por 2 para igualar así en número de electrones. Esto no lleva consigo que multipliquemos por 2 el potencial de electrodo correspondiente.

Ejercicio resuelto nº 20

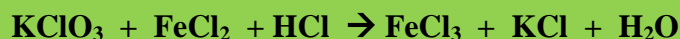
En presencia de ácido clorhídrico, el clorato de potasio reacciona con el cloruro de hierro (II) para dar cloruro de hierro (III), cloruro de potasio y agua. Utilizando el método del ion-electrón:

- Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Explica cuál es la especie oxidante, cuál la reductora y escribe la reacción global ajustada.

Resolución



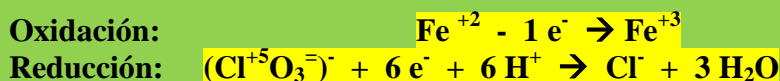
a) Reacción molecular:



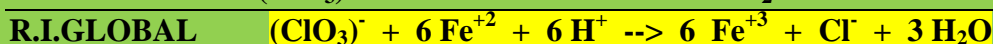
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:

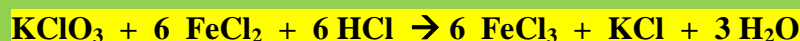


Multiplicamos la primera por 6 para igualar los electrones:



b) Según las semirreacciones anteriores el agente oxidante es el KClO_3 pues este se reduce a Cl^- y el agente reductor es el FeCl_2 pues este se oxida a Fe^{+3} .

Reacción molecular ajustada:



Ejercicio resuelto nº 21

a) Describe, ayudándote de un esquema, la electrólisis del sulfato de cobre (II). Nombra el material y las sustancias que intervienen. Explica por qué un electrodo se va engrosando a medida que transcurre la electrólisis. ¿ Cómo se llama dicho electrodo?.

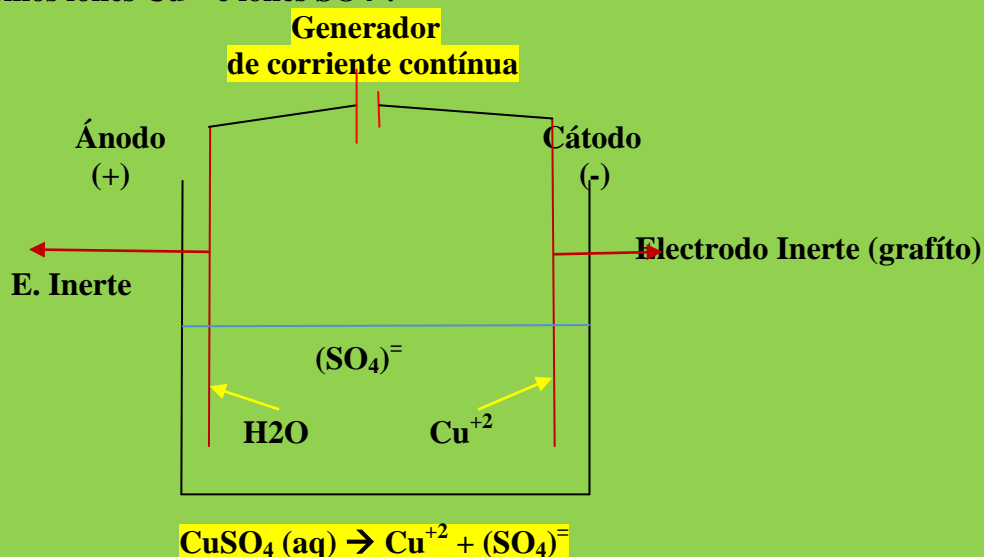
b) Calcula la masa de cobre que se deposita al paso de una corriente de 2,50 amperios a través de una disolución de sulfato de cobre (II) durante 40 minutos.

Datos: 1 F = 96500 C. Masa atómica del cobre = 63,5.

Resolución



a) Suponiendo que se trata de sulfato de cobre (II) disuelto en agua, tendremos iones Cu^{+2} e iones SO_4^- .



En el cátodo, o electrodo hacia donde migran los cationes, se produce la reducción del Cu^{+2} ; este electrodo actúa, por tanto, de polo negativo. Por otro lado, en el ánodo, o electrodo donde se produce la oxidación, que será el polo positivo ya que a él migran los aniones, no se oxidan los iones SO_4^- , que son muy difíciles de oxidar (alto valor de su potencial de reducción), sino que, en su lugar, se oxida el agua, desprendiéndose en este electrodo oxígeno. Como material sencillo de laboratorio necesitaremos un vaso de precipitados, dos electrodos inertes conectados a una fuente de alimentación, sulfato de cobre (II) y agua. En el dibujo podemos observar que el Cu metálico producido se va depositando sobre el cátodo, de ahí que, con el tiempo, este electrodo vaya engrosándose.

La semirreacción de oxidación del agua es:



b) $I = 2,5 \text{ A}$; $t = 40 \text{ min} = 2400\text{s}$.

La semirreacción que tiene lugar en el cátodo es:



$96500 \text{ C} / 1 \text{ Eq-g de Cu}$; $96500 \text{ C} / 63,5:2 \text{ g de Cu}$; $96500 \text{ C} / 31,75 \text{ g de Cu}$

Cantidad de corriente que circula: $Q = I \cdot t = 2,5 \cdot 2400 = 6000 \text{ C}$

$$6000 \text{ C} \cdot \frac{31,75 \text{ g Cu}}{96500 \text{ C}} = 1,97 \text{ g de Cu}$$

Ejercicio resuelto nº 22

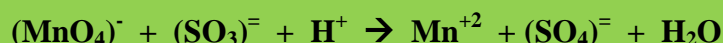
En medio ácido, la reacción entre los iones permanganato, MnO_4^{-} , y los iones sulfito, SO_3^{-2} , produce iones Mn^{+2} e iones sulfato, SO_4^{-2} .

- Identifique la especie que se reduce y la que se oxida.
- Identifique la especie oxidante y la especie reductora.
- Ajuste la reacción iónica global.
- En el laboratorio, se dispone de 150 mL de una disolución de SO_3^{-2} de concentración desconocida. Calcule la concentración de SO_3^{-2} en dicha disolución si para conseguir la transformación completa de los iones SO_3^{-2} fue necesario añadir 24,5 mL de una disolución 0,152 M de MnO_4^{-} .

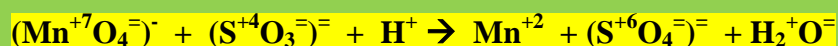
Resolución



a) Reacción iónica:



Números de oxidación:

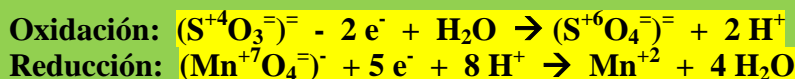


La especie que se reduce es el anión permanganato, $(\text{MnO}_4)^{-}$, pues el Mn pasa de Mn^{+7} a Mn^{+2} .

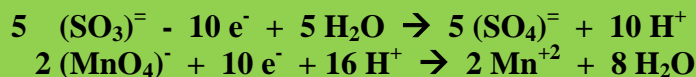
La especie que se oxida es el anión sulfito, $(\text{SO}_3)^{-}$, pues el azufre pasa de S^{+4} a S^{+6} .

b) La especie oxidante es el anión permanganato pues él se reduce. La especie reductora es el anión sulfito, pues él se oxida a anión sulfato, $(\text{SO}_4)^{-}$.

c) Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 5 y la segunda por 2:



Sumando y reduciendo especies comunes nos queda:



que es la **reacción iónica global**.

d) 150 mL $(\text{SO}_3)^-$

24,5 mL 0,152 M de $(\text{MnO}_4)^-$

Moles de $(\text{MnO}_4)^-$ puestos en juego:

$$n^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,152 \cdot 0,0245 = 3,72 \cdot 10^{-3}$$

La estequiometría de la reacción nos dice: 2 moles $(\text{MnO}_4)^-$ / 5 moles $(\text{SO}_3)^-$

$$3,72 \cdot 10^{-3} \text{ moles } (\text{MnO}_4)^- \cdot \frac{5 \text{ moles } (\text{SO}_3)^-}{2 \text{ moles } (\text{MnO}_4)^-} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } (\text{SO}_3)^-$$

$$\text{luego } [\text{SO}_3^-] = \frac{n^\circ \text{ moles}}{V(\text{L})} = \frac{9,3 \cdot 10^{-3}}{0,150} = 0,062 \text{ mol/L}$$

Ejercicio resuelto nº 23

a) Indique los números de oxidación del nitrógeno en las siguientes moléculas: N_2 ; NO ; N_2O ; N_2O_4 .

b) Escriba la semirreacción de reducción del HNO_3 a NO .

Resolución



a) El compuesto químico debe estar eléctricamente neutro, en base a este principio obtenemos los **números de oxidación**:



Semirreacción de reducción (en medio ácido):



Ejercicio resuelto nº 24

Se construye una pila con ambos electrodos en condiciones normales o estándar de cobre, $E^\circ(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, y plata, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$, unidos por un puente salino de nitrato de potasio. Justificar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

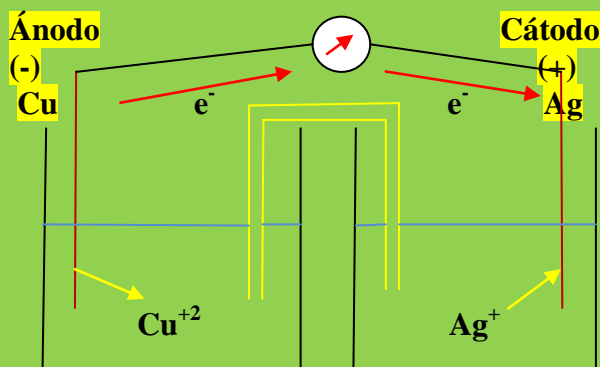
- En el electrodo de cobre tiene lugar una reducción.
- Los iones K^+ del puente salino migran hacia el electrodo de plata.
- Cuando funciona la pila aumenta la masa del electrodo de cobre.

Nota: Se pueden facilitar las respuestas dibujando un esquema de la pila diseñada.

Resolución



A la vista de los potenciales de reducción estándar, al tener el sistema Ag^+ / Ag mayor valor, el ion Ag^+ será la especie que se reduzca, proceso que tiene lugar en el cátodo o polo positivo.



Por tanto, el electrodo de Ag actuará como cátodo, y el de Cu , como ánodo, tal y como muestra la figura anterior.

Según esto, tendremos que las afirmaciones del enunciado son:

- FALSA.** En el electrodo de Cu tiene lugar la oxidación.
- VERDADERA.** Al producirse la reducción de los iones Ag^+ a Ag se genera un defecto de carga positiva, que se ve compensado por la migración de los iones K^+ hacia la disolución que contiene Ag^+ .

c) **FALSA**. En el electrodo de Cu se produce la oxidación, es decir, el proceso:



Por lo tanto, ocurre lo contrario; disminuye la masa del electrodo de Cu.

Ejercicio resuelto nº 25

a) Ajustar la siguiente reacción por el método del ion-electrón:

Ac. Nítrico + cinc → nitrato amónico + nitrato de cinc + agua

Entre los reactivos, indicar razonadamente el oxidante y el reductor.

Resolución



Reacción molecular:



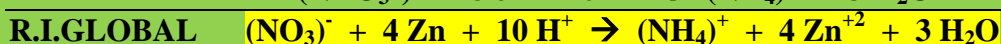
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 4 para igualar los electrones:

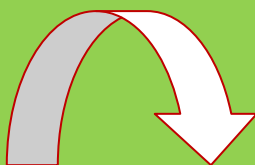


Pasamos los coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b) El Zn actúa como agente reductor puesto que cede 2 electrones al átomo de nitrógeno, él se oxida.

El ácido nítrico, HNO_3 , actúa como agente oxidante puesto que acepta los electrones del Zn y se reduce.



Ejercicio resuelto nº 26

En la reacción del óxido de manganeso (II) con el óxido de plomo (IV) en presencia de ácido nítrico, se obtiene ácido permangánico, nitrato de plomo (II) y agua como productos. a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón. b) Calcula la cantidad de nitrato de plomo (II), expresado como volumen, de una disolución 0,2 M, que se obtendría por reacción de 25 gramos de óxido de plomo (IV).

Datos: Masas atómicas: Pb = 207,2 ; O = 16.

Resolución



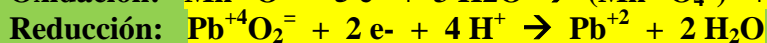
a) Reacción molecular:



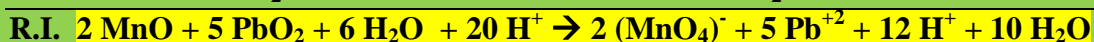
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 5:



Reducimos especies químicas comunes:



pasamos los coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b) $M_m \text{PbO}_2 = 239,2 \text{ g/mol}$; $M_m \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 331,2 \text{ g/mol}$

Según la reacción anterior: $5 \text{ moles PbO}_2 / 5 \text{ moles Pb}(\text{NO}_3)_2$

$$5 \cdot 239,2 \text{ g PbO}_2 / 5 \cdot 331,2 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2$$

$$1196 \text{ g PbO}_2 / 1656 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2$$

$$1196 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2$$

$$25 \text{ g PbO}_2 \cdot \frac{\quad}{1656 \text{ g PbO}_2} = 18,05 \text{ g Pb(NO}_3)_2$$

$$M = \frac{m}{M_m, \text{ V(L)}} ; \quad 0,2 = \frac{18,05}{331,2 \cdot V} ; \quad V = 0,272 \text{ L} = 272 \text{ mL}$$

Ejercicio resuelto nº 27

Dados los potenciales normales de los siguientes electrodos, escribe las ecuaciones ajustadas de las tres pilas galvánicas que pueden montarse:

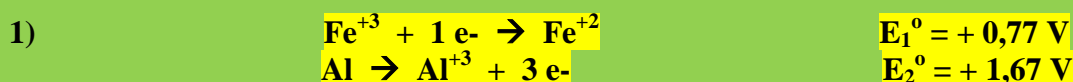
$$E^\circ(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 0,77 \text{ V} ; E^\circ(\text{Al}^{+3}/\text{Al}) = - 1,67 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}) = - 0,41 \text{ V}.$$

Resolución

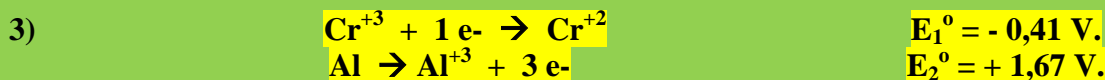
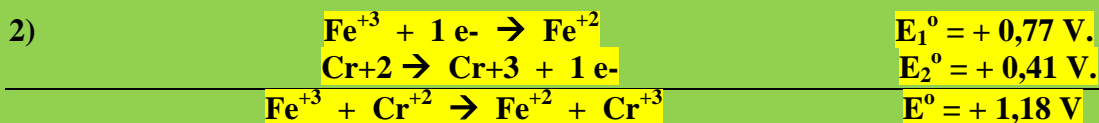
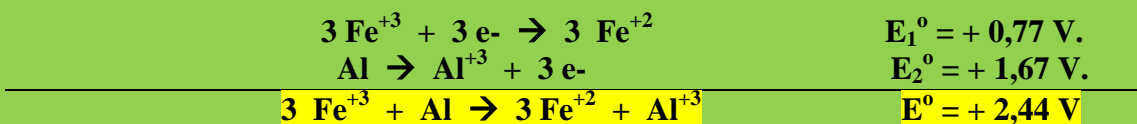


Para resolver la cuestión, debemos tener en cuenta que en una pila galvánica su potencial debe ser mayor que cero.

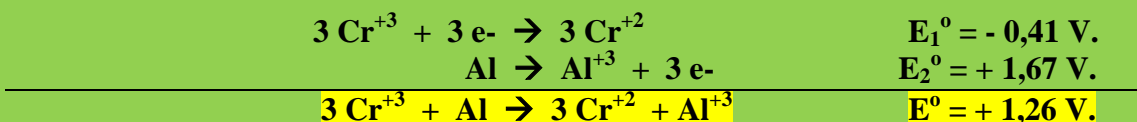
Puesto que el mayor potencial de reducción corresponde al sistema $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, el Fe^{+3} será la especie que se reducirá, y el Al o el Cr, la que se oxidará (por eso cambiará el signo de E_2^0 con respecto al dato del enunciado). Dos de las pilas galvánicas se formarán mediante:



Multiplicamos la primera semirreacción por 3 para igualar los electrones:



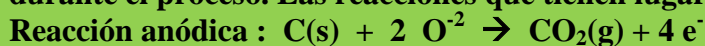
Multiplicamos la primera por 3 para igualar los electrones:



NOTA: La multiplicación para igualar los electrones no implica que se multipliquen por el mismo número los potenciales de reducción correspondientes.

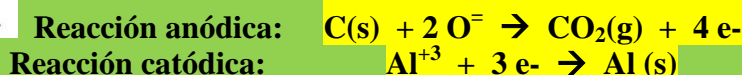
Ejercicio resuelto nº 28

El aluminio se obtiene por electrólisis de su óxido, Al_2O_3 , fundido. El cátodo es un electrodo de aluminio, y el ánodo, un electrodo de carbón (grafito), que se consume durante el proceso. Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:



- a) ¿ Qué cantidad de electricidad es necesaria para obtener 10 Kg de aluminio?.
- b) ¿ Cuánto pesa el grafito consumido para obtener los 10 Kg de aluminio?.

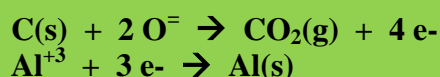
Resolución



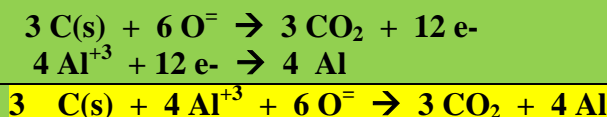
a) $\text{Ma Al} = 27 \text{ u.}$ $96500 \text{ C} / 27:3 \text{ g Al}$; $96500 \text{ C} / 9 \text{ g Al}$.

$$1000 \text{ g Al} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{9 \text{ g Al}} = 1,07 \cdot 108 \text{ C}$$

b) La reacción iónica global será:



Multiplicamos la primera por 3 y la segunda por 4 para igualar los electrones:

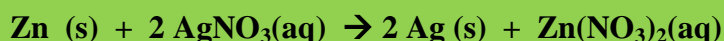


$3 \text{ moles C} / 4 \text{ moles Al}$; $3 \cdot 12 \text{ g C} / 4 \cdot 27 \text{ g Al}$; $36 \text{ g C} / 108 \text{ g Al}$

$$10000 \text{ g Al} \cdot \frac{36 \text{ g C}}{108 \text{ g Al}} = 3333,33 \text{ g C.}$$

Ejercicio resuelto nº 29

La reacción redox que se indica a continuación tiene lugar espontáneamente:

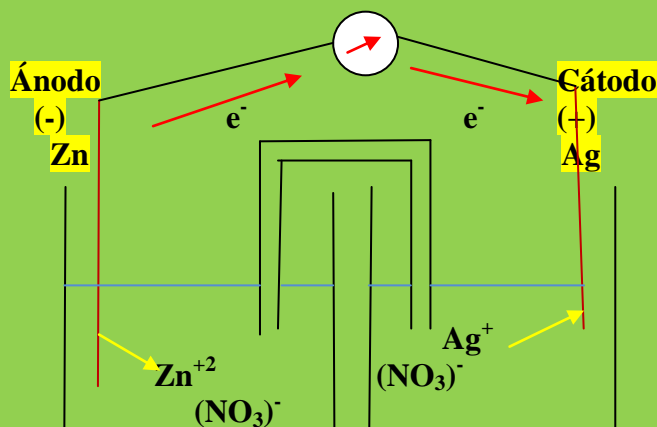


- Explica cómo se puede construir una pila basada en la reacción anterior.
- Indique las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos.
- Calcule la fuerza electromotriz estándar de la pila.
- Calcule la masa de Zn que habrá reaccionado cuando la pila haya hecho circular una carga de 19300 C.
- Datos: Masas atómicas: Zn = 65,4.
 $1 \text{ F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $E^\circ(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

Resolución

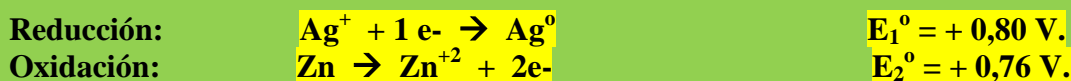


a) A la vista de los potenciales de reducción, al ser mayor el del sistema Ag^+/Ag , el ion Ag^+ será la especie que se reduzca, obligando al Zn a oxidarse. Por tanto, en un recipiente :

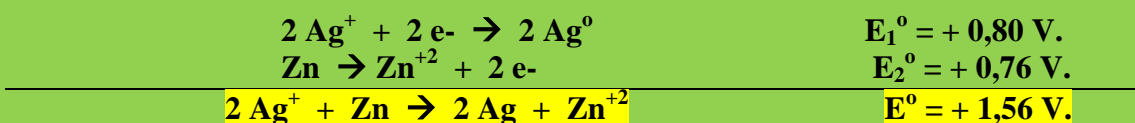


Colocaríamos un electrodo de plata, que actuaría de cátodo, sumergido en una disolución de nitrato de plata. En otro recipiente pondríamos un electrodo de Zn, que actuaría como ánodo, dentro de una disolución de nitrato de cinc. Ambos recipientes irían unidos por un puente salino de, por ejemplo, cloruro de potasio. La figura anterior muestra un esquema de la pila.

b) y c) Tal y como hemos indicado en el apartado anterior, en el ánodo, electrodo de Zn, se producirá la oxidación del Zn, y en el cátodo, electrodo de Ag, la reducción de los iones Ag^+ . Es decir:



Multiplicamos la primera por 2 para igualar los electrones:



d) 96500 C / 65,4:2 g Zn ; 96500 C / 32,7 g Zn

$$19300 \text{ C} \cdot \frac{32,7 \text{ g Zn}}{96500 \text{ C}} = 6,54 \text{ g Zn}$$

Ejercicio resuelto nº 30

Ajuste por el método del ion-electrón la siguiente ecuación, escribiendo las reacciones iónicas que tienen lugar:



Nombre las sales que aparecen en la reacción anterior.

Resolución



a) Reacción molecular:



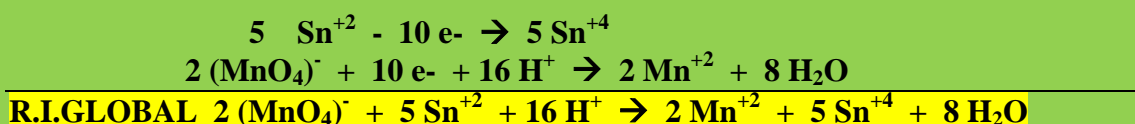
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 5 y la segunda por 2 para igualar los electrones:



Pasamos los coeficientes moleculares a la reacción molecular:



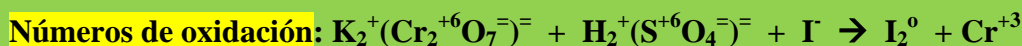
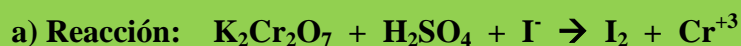
- b) $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ Permanganato de potasio/ Tetraoxomanganato (VII) de potasio.
 $\text{SnCl}_2 \rightarrow$ Cloruro de estaño (II).
 $\text{MnCl}_2 \rightarrow$ Cloruro de manganeso (II).
 $\text{SnCl}_4 \rightarrow$ Cloruro de estaño (IV).
 $\text{KCl} \rightarrow$ Cloruro de potasio.

Ejercicio resuelto nº 31

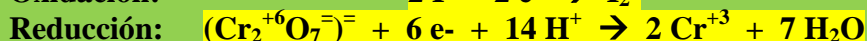
El dicromato de potasio en ácido sulfúrico actúa sobre los yoduros y se obtiene yodo y Cr^{+3} .

- a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.
 b) Calcule la concentración de una disolución de KI tal que 50 mL necesiten 44,5 mL de disolución 0,213 M de dicromato de potasio para oxidarse totalmente.
 c) Indique la especie que actúa de oxidante, y la que actúa como reductora.

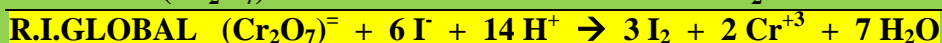
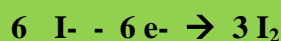
Resolución



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 3 para igualar los electrones:



- b) $V_{\text{ox}} \cdot N_{\text{ox}} = V_{\text{red}} \cdot N_{\text{red}}$; $N = M \cdot n^\circ$ de electrones

$$V_{\text{ox}} \cdot M \cdot n^\circ \text{e}^- = V_{\text{red}} \cdot M \cdot n^\circ \text{e}^- ; 44,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,213 \cdot 6 = 50 \cdot 10^{-3} \cdot M \cdot 1$$

$$M_{\text{red}} = \frac{44,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,213 \cdot 6}{50 \cdot 10^{-3} \cdot 1} = 1,14 \text{ mol/L}$$

- c) El agente oxidante es el **dicromato de potasio** pues el cromo pasa de Cr^{+6} a Cr^{+3} , es decir, se reduce.
 El agente **reductor** es el ion I^- pues el yodo pasa de I^- a I_2^0 .

Ejercicio resuelto nº 32

Una disolución acuosa de HNO₃ reacciona con H₂S (g) para dar S(s) y NO(g).

- Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
- Determine el volumen de H₂S, medido a 60°C y 760 mm Hg, necesario para que reaccione con 500 cm³ de una disolución acuosa de HNO₃ 3,5 M. Nombre todas las especies químicas que intervienen en la reacción.

Resolución



a) Reacción molecular:

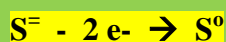


Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:

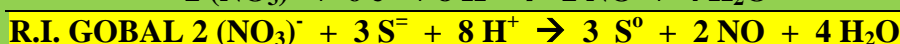
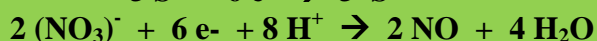
Oxidación:



Reducción:



Multiplicamos la primera por 3 y la segunda por 2 para igualar los electrones:



pasamos los coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b) Moles de HNO₃ puestos en juego \rightarrow n° moles = M · V(L) = 3,5 · 0,5 = 1,75 moles

Según la reacción:



$$1,75 \text{ moles HNO}_3 \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{S}}{2 \text{ moles HNO}_3} = 2,625 \text{ moles H}_2\text{S}$$

$$\text{P.V} = \text{n} \cdot \text{R} \cdot \text{T} \quad ; \quad 1 \cdot \text{V} = 2,625 \cdot 0,082 (273+60) \quad ; \quad \text{V} = 71,67 \text{ L}$$

Ejercicio resuelto nº 33

En la reacción siguiente:



- Deduzca razonadamente cuál es la sustancia oxidante y la reductora, la que se oxida y la que se reduce.
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación-reducción y la reacción global.

Resolución



Realizamos simultáneamente las dos cuestiones.

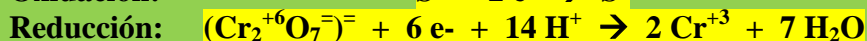
Reacción molecular:



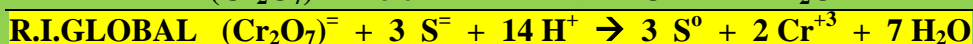
Números de oxidación:



Semirreacciones de oxidación-reducción:



Multiplicamos la primera por 3 para igualar los electrones:



Pasamos los coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



Según las semirreacciones anteriores:

El agente oxidante es el dicromato de potasio puesto que el cromo pasa de +6 a +3, es decir, se reduce al tomar los electrones que les cede el azufre, el cual se oxida al pasar de -2 a 0.

Ejercicio resuelto nº 34

En medio ácido, el ion permanganato (MnO_4^-) se utiliza como agente oxidante fuerte. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas y ajuste las reacciones iónicas que se puedan producir.

- ¿ Reacciona con Fe(s) ?
- ¿ Oxidaría al H_2O_2 ?

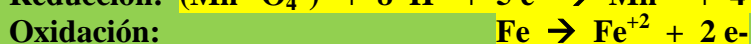
Datos: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,70 \text{ V}$.

Resolución

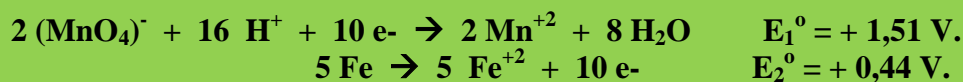


a) La respuesta es **SI**.

Al ser mayor el potencial de reducción del sistema $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ que el del sistema Fe^{+2}/Fe , la reacción transcurrirá **espontáneamente**. Las semirreacciones iónicas son las siguientes:

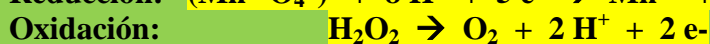


Multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 5:

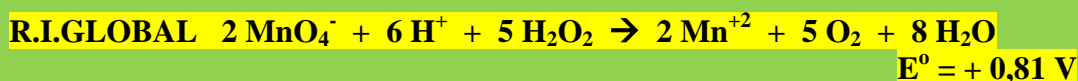
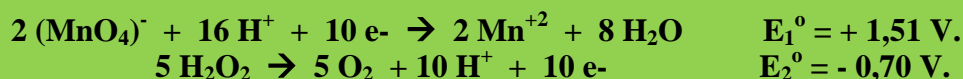


Al ser $E > 0$ el proceso **será espontáneo**.

b) Análogamente al caso anterior, al ser mayor $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2})$ que $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$, si se oxidará el agua oxigenada. Las semirreacciones de oxidación reducción son:



Multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 5 para igualar los electrones:



Al ser $E > 0$ el proceso **será espontáneo**.

Ejercicio resuelto nº 35

a) ¿ Cuántos moles de oro y plata se depositan al paso de una corriente de 5 amperios durante 193 minutos por sendos baños electrolíticos con iones Au^{+3} y Ag^{+} ?

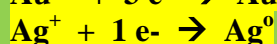
b) Indique las reacciones que ocurren y justifique el resultado.

Dato: $1 \text{ F} = 96500 \text{ culombios}$.

Resolución



a) y b) Reacciones catódicas en sus respectivas cubas electrolíticas:



$\text{Ma Ag} = 107,8 \text{ u}$, $\text{Ma Au} = 196,97 \text{ u}$.

$96500 \text{ C} / 1 \text{ Eq-g de Au}$; $96500 \text{ C} / \text{Ma Au}: 3$; $96500 \text{ C} / 65,66 \text{ g de Au}$

$96500 \text{ C} / 1 \text{ Eq-g de Ag}$; $96500 \text{ C} / \text{Ma Ag}: 1$; $96500 \text{ C} / 107,8 \text{ g Ag}$

Cantidad de electricidad que circula por las cubas electrolíticas:

$$Q = I \cdot t = 5 \cdot 193 \cdot 60 = 57900 \text{ C}.$$

$$57900 \text{ C} \cdot \frac{65,66 \text{ g Au}}{96500 \text{ C}} = 39,39 \text{ g Au} ; \text{ n}^\circ \text{ moles de Au} = \frac{39,39}{196,97} = 0,2 \text{ moles Au}$$

$$57900 \text{ C} \cdot \frac{107,8 \text{ g Ag}}{96500 \text{ C}} = 64,68 \text{ g Ag} ; \text{ n}^\circ \text{ moles de Ag} = \frac{64,68}{107,8} = 0,6 \text{ moles de Ag}$$

Ejercicio resuelto nº 36

Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares $\text{E}^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = +0,80 \text{ V}$ y $\text{E}^\circ_{(\text{Ni}^{+2}/\text{Ni})} = -0,25 \text{ V}$:

a) ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir?

b) Escribe la notación de esa pila y las reacciones que tienen lugar.

Resolución



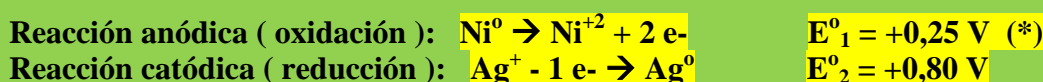
Vamos a contestar a las dos cuestiones simultáneamente puesto que están estrechamente relacionadas. En la pila que formarían, el electrodo de Ag actuaría

como cátodo (-) y el electrodo de Ni como ánodo (+). En el ánodo se produce una oxidación y en el cátodo una reducción.

Podemos conocer la *fem* de la pila utilizando la ecuación:

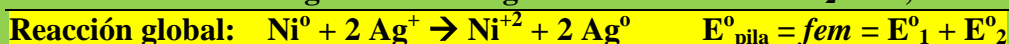
$$E^{\circ}_{\text{pila}} = fem = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = +0,80 - (-0,25) = 1,05 \text{ V}$$

Pero es más interesante calcular la *fem* de la pila utilizando las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo:



(*) El signo del potencial ha cambiado puesto que la reacción es una oxidación y los datos de los potenciales son para procesos de reducción.

Debemos hacer que los electrones cedidos y ganados sean iguales, por lo que las reacciones pasan a ser: multiplicamos por 2 la reacción catódica:



$$E^{\circ}_{\text{pila}} = fem = +0,25 + 0,80 = 1,05 \text{ V}$$

En cuanto a la NOTACIÓN de la pila, seguimos el criterio internacional establecido:

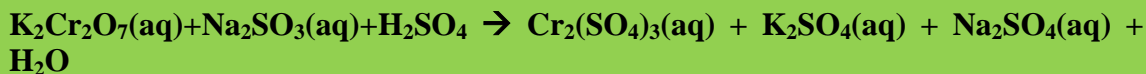
Ánodo | Disolución anódica || Disolución catódica | Cátodo



IMPORTANTE: A pesar de multiplicar por 2 la reacción catódica, el E° no cambia, es decir, no hay que multiplicarlo por 2. Para todos los casos.

Ejercicio resuelto nº 37

Dada la reacción:



- Ajusta por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
- Calcula la molaridad de una disolución de sulfito de sodio, si 15 mL de esta reaccionan totalmente, en medio ácido, con 25,3 mL de disolución de dicromato de potasio 0,006 M.

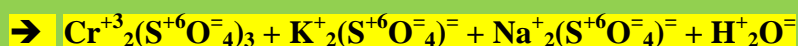
Resolución



a) La reacción sin ajustar es:



Lo primero que tenemos que establecer es el **número de oxidación** de todos los átomos que intervienen en el proceso:

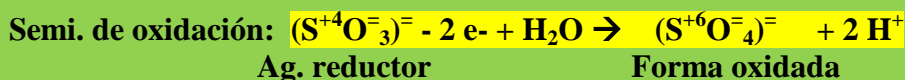
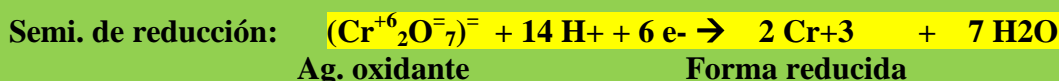


Según los números de oxidación observamos que:

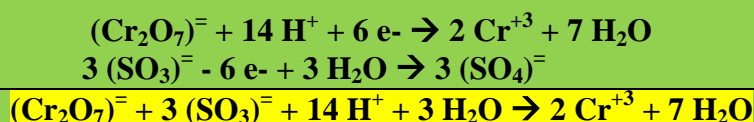
El Cr pasa de +6 a +3 \rightarrow **SE REDUCE.**

El S pasa de +4 a +6 \rightarrow **SE OXIDA.**

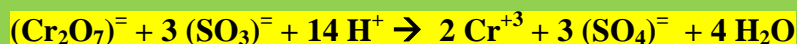
Por el método ion-electrón establemos las dos semirreacciones:



Debemos hacer posible que el n° de e- ganados y cedidos sean iguales. Para ello la primera la dejamos igual y la segunda la multiplicamos por 3:



Si eliminamos compuestos comunes en los dos miembros de la reacción nos quedaría que la reacción iónica global es:



La reacción iónica global está ajustada y sus coeficientes estequiométricos los podemos llevar a la reacción molecular:



La reacción molecular está ajustada.

b) En los 25,3 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,06 M hay un n° de moles:

$$\text{M(molaridad)} = \text{n}^\circ \text{ moles/v(L)} ; \text{n}^\circ \text{ moles} = \text{M} \cdot \text{v(L)} = 0,06 \cdot 0,0253 = \text{0,0015 de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Según la reacción molecular ajustada:

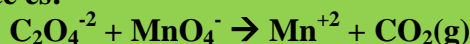


$$0,0015 \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{ moles Na}_2\text{SO}_3 / 1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,0045 \text{ moles Na}_2\text{SO}_3$$

$$M = n^\circ \text{ moles}/v(L) = 0,0045 / 0,015 = 0,3 \text{ mol/L}$$

Ejercicio resuelto nº 38

La valoración en medio ácido de 50,0 mL de una disolución saturada de oxalato de sodio, requiere 24,0 mL de permanganato de potasio 0,023 M. Sabiendo que la reacción que se produce es:



- Calcula los gramos de oxalato de sodio que habrá en 1,0 litros de la disolución saturada.
- Calcula el volumen de CO_2 producido durante la valoración si se trabaja a 25°C y 1 atm.

Datos: Masas atómicas: C = 12; O = 16; Na = 23.

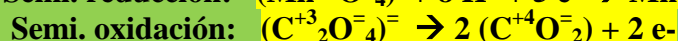
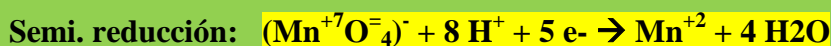
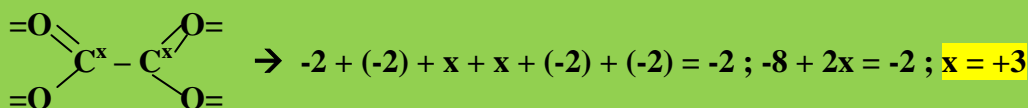
$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Resolución

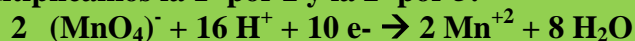


Debemos establecer y ajustar la reacción iónica global.

El número de oxidación del carbono en el oxalato de sodio es:



Multiplicamos la 1ª por 2 y la 2ª por 5:



Con la reacción iónica ajustada podemos contestar a las cuestiones planteadas:

a) La reacción iónica ajustada establece:



En los 24,0 mL de KMnO_4 existen un nº de moles:

$$M = n^\circ \text{ moles}/V(\text{L}) ; n^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,023 \cdot 0,024 = 5,5 \cdot 10^{-4}$$

Estos moles de KMnO_4 necesitarán unos moles de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:

$$5,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot 5 \text{ moles } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2 \text{ moles } \text{KMnO}_4 = \\ = 13,75 \cdot 10^{-4} = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Estos moles de oxalato se encuentran en un volumen de 50,0 mL, en 1 L:

$$1000 \text{ mL } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 50,0 \text{ mL } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \\ = 0,027 \text{ moles de } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,027 \text{ mol/L}$$

$$M = m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} / Mm \cdot V(\text{L}) ; m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = Mm \cdot M \cdot V(\text{L}) \quad (1)$$

$$Mm \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 134 \text{ u.}$$

Volviendo a la ecuación (1):

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134 \cdot 0,027 \cdot 1 = 3,61 \text{ g de } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

b) Según la reacción iónica:



Recordemos del apartado anterior que el nº de moles de KMnO_4 puestos en juego son $5,5 \cdot 10^{-4}$. Si nos vamos a la proporción (2):

$$5,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot 10 \text{ moles de } \text{CO}_2 / 2 \text{ moles } \text{KMnO}_4 = \\ = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } \text{CO}_2$$

La ecuación de los gases perfectos nos dice:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow 1 \cdot V = 2,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (273+25); V = 0,067 \text{ L de } \text{CO}_2$$

Ejercicio resuelto nº 39

En medio ácido, la reacción entre los iones permanganato, MnO_4^- y los iones sulfito, SO_3^{2-} produce iones Mn^{2+} e iones SO_4^{2-} . El final de la reacción se percibe porque la disolución incolora se torna de color violeta cuando se completa el consumo del sulfito inicial.

a) Identifica la especie que se reduce y la que se oxida, la especie oxidante y la especie reductora.

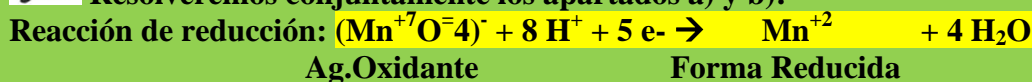
b) Ajusta la reacción iónica global.

Describe la celda electrolítica (esquema) que permite depositar cobre sobre un objeto metálico indicando la naturaleza del cátodo y del ánodo y la circulación de los electrones por el circuito externo de la celda

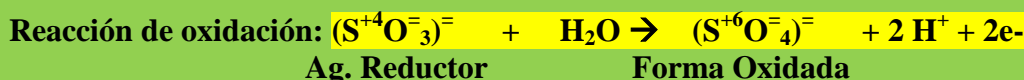
Resolución



Resolveremos conjuntamente los apartados a) y b):

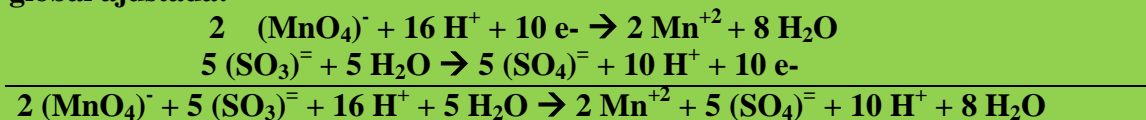


Luego la especie que se reduce es el anión permanganato (MnO_4^-).

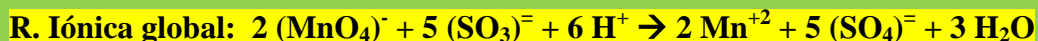


La especie que se oxida es el anión sulfito (SO_3^-).

Si multiplicamos la 1ª por 2 y la 2ª por 5 podremos obtener la reacción iónica global ajustada:



Reduciendo términos semejantes:



c) Esta cuestión está pidiendo que se describa un proceso de electrólisis. Repasar en el libro o en los apuntes la electrólisis.

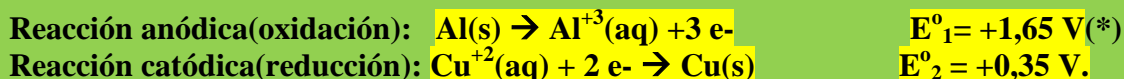
Ejercicio resuelto nº 40

Una pila está formada por los elementos Cu/Cu^{+2} y Al/Al^{+3} que tienen potenciales de reducción estándar de 0,35 V y -1,65 V, respectivamente. Haz un esquema de la pila electrolítica formada con todos los elementos necesarios para que funcione, señala el sentido en que circulen los electrones y calcula la diferencia de potencial de la pila.

Resolución

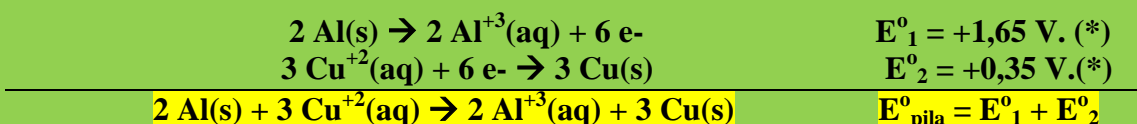


Según los datos de los potenciales de reducción la barra de aluminio actuará como ánodo(-) en donde se produce un proceso de oxidación y la barra de Cu actúa como cátodo(+) en donde se produce un fenómeno de reducción.



(*) El potencial de reducción cambia de signo porque se produce una oxidación y el dato del potencial es correspondiente a un proceso de reducción.

Si multiplicamos por 2 la primera reacción y por 3 la segunda obtendremos la reacción que tiene lugar en la pila:



(*) Como podéis observar, a pesar de multiplicar la 1ª reacción por 2 y la 2ª reacción por 3, los potenciales E°_1 y E°_2 no se multiplican ni por 2 ni por 3 respectivamente.

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = +1,65 + +0,35 = 2 \text{ V}$$

El dibujo de la pila lo hacéis vosotros. Yo tardo mucho en el ordenador.

Ejercicio resuelto nº 41

El ácido nítrico (Trioxonitrato (V) de hidrógeno) reacciona con estaño metálico (Sn). Los productos de esta reacción son dióxido de estaño, dióxido de nitrógeno (gas) y agua.

- Ajusta la reacción iónica y molecular por el método ion-electrón.
 - Calcula el volumen de dióxido de nitrógeno gaseoso, medido en condiciones normales, que se desprenderá por cada 10 gramos de estaño oxidado.
- Datos: Masas atómicas: Sn = 118,7; R = 0,082 atm . L . mol⁻¹ . K⁻¹.

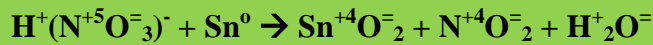
Resolución



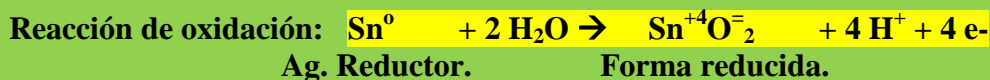
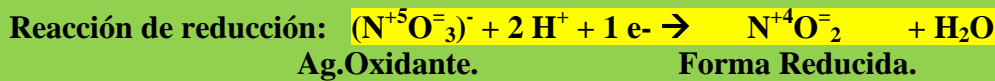
- La reacción molecular sin ajustar es:



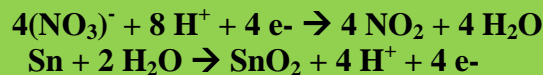
Vamos a establecer los números de oxidación de cada uno de los átomos que intervienen en el proceso re-dox.



Utilizaremos el método ion-electrón, en medio ácido para el ajuste de la reacción.



Si multiplicamos la 1ª reacción por 4 y la 2ª por 1 obtendremos la reacción iónica global ajustada:



Reduciendo términos semejantes:



La reacción iónica está ajustada y sus coeficientes estequiométricos los podemos pasar a la reacción molecular:



b) Según la reacción molecular:



$$\text{Ma Sn} = 118,7 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ at-g Sn} (6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}) / 118,7 \text{ g.}$$



$$10 \text{ g Sn} \cdot 4 \text{ moles NO}_2 / 118,7 \text{ g Sn} = 0,336 \text{ moles NO}_2$$

$$\text{P. V} = \text{n} \cdot \text{R} \cdot \text{T} ; 1 \cdot \text{V} = 0,336 \cdot 0,082 \cdot (273+0^0) ; \text{V} = 7,5 \text{ L de NO}_2$$

Ejercicio resuelto nº 42

Calcula E^0 para la célula galvánica cuya reacción es:



Escribe las semirreacciones correspondientes al ánodo y al cátodo.

$$\text{Datos: } E^0_{(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})} = 0,77 \text{ V; } E^0_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = 0,54 \text{ V.}$$

Resolución



Reacción anódica (oxidación): $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ $E^\circ_1 = -0,54 \text{ V.} (*)$

La especie reductora o agente reductor es el ion I^- .

Reacción catódica (reducción): $\text{Fe}^{+3} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ $E^\circ_2 = +0,77 \text{ V.}$

La especie oxidante o agente oxidante es el catión Fe^{+3} .

(*) El potencial cambia de signo porque se trata de una reacción de oxidación. Si multiplicamos la reacción catódica por 2 y la anódica la dejamos igual podremos obtener la reacción química que se produce en la pila así como obtener el potencial de la pila:



$$E^\circ_{\text{pila}} = -0,54 + 0,77 = 0,23 \text{ V}$$

Ejercicio resuelto nº 43

El dicromato de potasio oxida el yoduro de potasio en medio ácido sulfúrico produciéndose sulfato de potasio, yodo y sulfato de cromo (III).

- Ajusta la reacción por el método ion-electrón, indicando el oxidante y el reductor.
- ¿Cuántos gramos de sulfato de cromo (III) podrán obtenerse a partir de 5 gramos de dicromato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 60%?

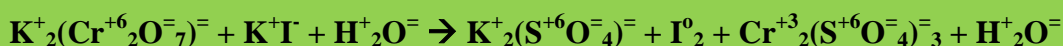
Resolución



a) La reacción molecular sin ajustar es:



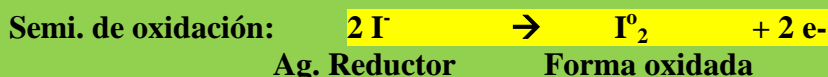
Para utilizar el ion-electrón, como método de ajuste, lo primero que tenemos que hacer es determinar el número de oxidación de cada uno de los átomos que intervienen en la reacción química:



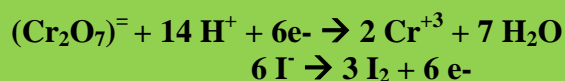
Según los números de oxidación observamos que:

El Cr pasa de +6 a +3 → **SE REDUCE.**

El I pasa de -1 a 0 → **SE OXIDA.**



Para que la transferencia electrónica sea la misma (n° e- cedidos = n° e- ganados), dejaremos igual la reacción de reducción y multiplicaremos por 3 la de oxidación. De esta forma podremos obtener la reacción iónica del proceso:



La reacción iónica está ajustada y podemos llevar sus coeficientes estequiométricos a la reacción molecular:



b)Según la reacción molecular:



Mm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294,20 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol}(6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) / 294,20 \text{ g.}$

Mm $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 392,21 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mo } (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) / 392,21 \text{ g.}$

La proporción (1) la podemos expresar de la forma:



Por el “factor de conversión” podemos obtener la masa de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:



Esta cantidad de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ corresponde a un rendimiento del 100%. Pero trabajamos al 60 %:

de cada 100 g teóricos/ se obtienen 60 g reales



Si esto lo veis complicado podéis hacerlo mediante una regla de tres:

Si de cada 100 g teóricos ----- Se obtienen 60 g reales
De 6,66 g teóricos ----- Se obtendrán X

$$X = 3,99 \text{ g reales de } \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$$

Ejercicio resuelto nº 44

En presencia de ácido sulfúrico, el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , reacciona con el permanganato de potasio dando sulfato de manganeso (II), sulfato de potasio, oxígeno y agua. Esta reacción sirve para determinar la concentración del peróxido de hidrógeno en un agua oxigenada comercial.

- a) Iguala, por el método ion-electrón la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el permanganato de potasio.
- b) Para determinar la concentración del peróxido de hidrógeno comercial se toman exactamente 25 mL de agua oxigenada, se acidifican con la cantidad suficiente de ácido sulfúrico, y la mezcla de ambos se diluye hasta 250 mL con agua destilada. Explica, indicando, de manera precisa, los materiales y procedimientos utilizados para preparar en el laboratorio esta disolución diluida de agua oxigenada comercial.
- c) Considerando que 10 mL de la disolución diluida de agua oxigenada así preparada reaccionan de forma estequiométrica con 22 mL de una disolución de permanganato de potasio 0,020 M, determina la molaridad de esta disolución diluida.

Resolución



a) la reacción molecular es:



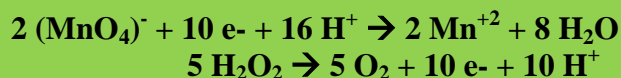
Método ion-electrón en medio ácido. Determinación de los nº de oxidación de todos los átomos:



Ag. Oxidante $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-) + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$ Semi. de Reducción.

Ag. Reductor $\text{H}^+_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+$ Semi. de Oxidación.

Si multiplicamos la 1ª por 2 y la 2ª por 5 para que la transferencia electrónica sea igual:



Reduciendo términos semejantes:



La reacción iónica esta ajustada y sus coeficientes estequiométricos se pueden pasar a la reacción molecular:



b) Procedimiento de laboratorio.

c) Según la reacción molecular:



Moles de KMnO_4 puestos en juego:

$$M(\text{Molaridad}) = n^\circ \text{ moles} / V(\text{L}) ; n^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,020 \cdot 0,022 = 4,4 \cdot 10^{-4}$$

Si nos vamos a la proporción (1):

$$4,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles KMnO}_4 \cdot 5 \text{ moles H}_2\text{O}_2 / 2 \text{ moles KMnO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2\text{O}_2$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = n^\circ \text{ moles} / V(\text{L}) ; [\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \cdot 10^{-3} / 0,010 = 0,11 \text{ M mol/L}$$

Ejercicio resuelto n° 45

Cuando una pila electroquímica está en funcionamiento:

- La *fem* de la pila se mantiene constante.
- La *fem*^o de la pila se mantiene constante.
- Las reacciones anódicas y catódicas se encuentran en equilibrio.
- El ΔG_0 de la pila disminuye

De estas cuatro cuestiones indica la únicamente la verdadera (no debes justificarla).

Resolución



- FALSA.** No estamos en condiciones estándar y la *fem* depende de las concentraciones de las disoluciones que constituyen la pila.
- VERDADERA.** Estamos en condiciones estándar.
- FALSA.** El proceso químico que se produce en una pila nunca está en situación de equilibrio químico.
- FALSA.** Un proceso redox puede ser espontáneo ($\Delta G < 0$) o no ($\Delta G > 0$), pero no implica una disminución de ΔG^0 . Si el $E_{\text{pila}} > 0$ el proceso será espontáneo. Si $E_{\text{pila}} < 0$ el proceso no será espontáneo.

Ejercicio resuelto nº 46

Se sabe que el ion MnO_4^- oxida el hierro (II) a hierro (III), en presencia de H_2SO_4 , reduciéndose él a Mn (II).

a) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción y la ecuación iónica global.

b) ¿Qué volumen de KMnO_4 0,02 M se requiere para oxidar 40 mL de disolución 0,1 M de FeSO_4 en disolución de H_2SO_4 ?

Datos: Números atómicos: H = 1, B = 5; C = 6; O = 8; F = 9; Cl = 17; I = 53.

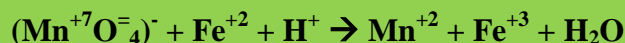
Masas atómicas: Na = 23; H = 1,0; Cl = 35,5; S = 32,0; O = 16,0.

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Resolución



a) Reacción iónica sin ajustar:



Observamos como:

El Mn pasa de +7 a +2 → SE REDUCE.

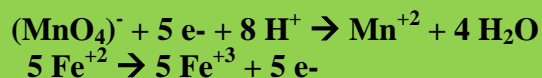
El Fe pasa de +2 a +3 → SE OXIDA.

Las semirreacciones de oxidación reducción son las siguientes:

Ag. Oxidante $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-) + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$ Semi. de Reducción.

Ag. Reductor: $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + 1 \text{e}^-$ Semi. de Oxidación.

Si dejamos la de reducción igual y multiplicamos por 5 la de oxidación, obtendremos el balance electrónico y la reacción iónica global ajustada:



R. Iónica: $(\text{MnO}_4)^- + 5 \text{Fe}^{+2} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 5 \text{Fe}^{+3} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Ajustada)

b) La reacción iónica nos induce a establecer la proporción:

1 mol KMnO_4 / 5 moles FeSO_4 (1)

Moles de sulfato de hierro (II) puestos en juego:

$M = n^\circ \text{ moles} / V(\text{L})$; $n^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,1 \cdot 0,040 = 0,004 \text{ moles de FeSO}_4$

Estos moles de FeSO_4 arrastrarán un número de moles de KMnO_4 , que según la proporción (1):

0,004 moles FeSO_4 . 1 mol $\text{KMnO}_4/5$ moles $\text{FeSO}_4 = 8 \cdot 10^{-4}$ moles de KMnO_4
Estos moles de KMnO_4 ocuparán un volumen y recordemos que la disolución de
 KMnO_4 es 0,02 M:

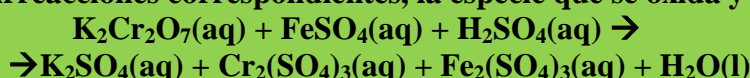
$$M = n^\circ \text{ moles}/V(\text{L})$$

$$V(\text{L}) = n^\circ \text{ moles}/M = 8 \cdot 10^{-4}/0,02 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot 1000\text{mL}/1 \text{ L} =$$

$$= 40 \text{ mL}$$

Ejercicio resuelto nº 47

a) Ajusta por el método del ion-electrón la siguiente ecuación química, indicando las semirreacciones correspondientes, la especie que se oxida y la que se reduce:

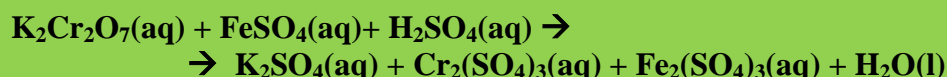


b) ¿Cuántos gramos de sulfato de cromo (III) [(tetraoxosulato (VI) de cromo (III))] podrán obtenerse a partir de 5,0 gramos de dicromato de potasio [heptaoxidocromato (VI) de potasio] si el rendimiento de la reacción es del 60%.

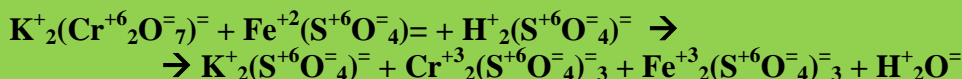
Resolución



a) Reacción molecular sin ajustar:



Determinación del número de oxidación de cada uno de los átomos que intervienen en el proceso:



Observamos que:

El Cr pasa de +6 a +3 \rightarrow **SE REDUCE.**

El Fe pasa de +2 a +3 \rightarrow **SE OXIDA.**

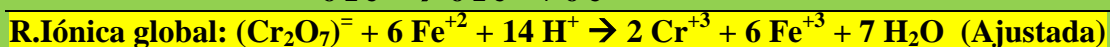
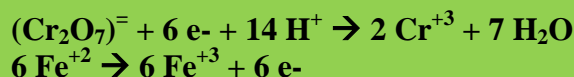
Semirreacciones:

Ag. Oxidante $(\text{Cr}^{+6}\text{O}^-_7) + 6 \text{ e}^- + 14 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Cr}^{+3} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ Semi. de Reducción.

Ag. Reductor $2 \text{ Fe}^{+2} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{+3} + 2 \text{ e}^-$ Semi. de Oxidación.

53 CUESTIONES Y PROBLEMAS RESUELTOS (SELECTIVIDAD) SOBRE
OXIDACIÓN – REDUCCIÓN Y ELECTROQUÍMICA

Para obtener el balance electrónico, la reacción de reducción la dejamos igual y la de oxidación la multiplicamos por 3. Así obtendremos la reacción iónica global ajustada:



Llevando sus coeficientes estequiométricos a la reacción molecular obtenemos:



Reacción molecular ajustada.

b) Según la reacción molecular:



Mm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 292,2 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) / 292,2 \text{ g}$.

Mm $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 392 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) / 392 \text{ g}$.

La proporción (1) la podemos escribir de la forma:



Los 5,0 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ necesitarán:



Esta cantidad de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 6,7 g son teóricos, porque trabajamos con un rendimiento del 100%. Pero trabajamos al 60%. El significado del 60% lo podemos explicar:

De cada 100 gramos teóricos/ se obtienen 60 gramos reales

Luego:

$$\begin{aligned} 6,7 \text{ g teóricos de Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 60 \text{ g reales de Cr}_2(\text{SO}_4)_3 / 100 \text{ g teóricos de Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = \\ = 4,02 \text{ g reales de Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \end{aligned}$$

Ejercicio resuelto nº 48

a) Indica el material y reactivos necesarios y cómo procederías para construir en el laboratorio una pila con electrodos de cinc y cobre. Haz el dibujo correspondiente e indica las reacciones que se producen, así como el sentido de circulación de los electrones.

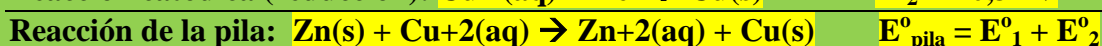
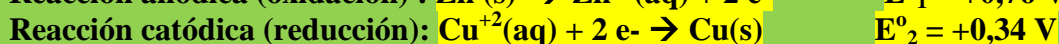
Datos: $E_o(\text{zn}^{+2}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E_o(\text{cu}^{+2}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$.

Resolución



Según los datos de potencial, el valor mayor constituye el cátodo es decir el electrodo de cobre actúa como cátodo y el de potencial menor, es decir, el electrodo de Zn constituye el ánodo.

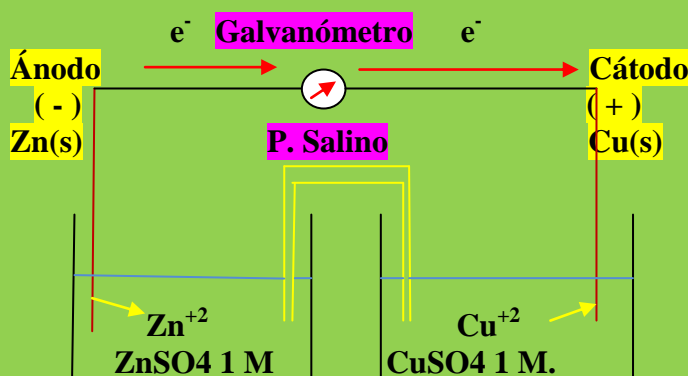
Reacciones de electrodo:



$$E^{\circ}_{\text{pila}} = +0,76 + 0,34 = 1,10 \text{ V}$$

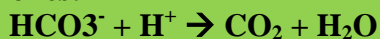
(*) Cambia el signo del potencial porque se trata de una reacción de oxidación.

Esquema de la pila:



Ejercicio resuelto nº 49

De las siguientes reacciones:

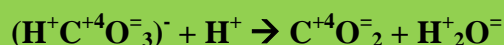
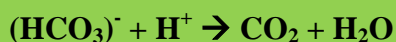


- Justifica si estos procesos son redox.
- Escribe las semirreacciones redox donde proceda, indicando el agente oxidante, el reductor y ajusta la reacción por el método del ion-electrón.

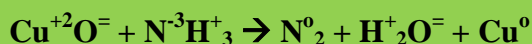
Resolución



a) Una reacción es redox si el número de oxidación de los átomos que intervienen en el proceso cambia:



No hay cambios en los estados de oxidación. **No se trata de un proceso redox.**



Existen cambios en los estados de oxidación lo que nos dice que **se trata de un proceso redox.**

Átomos que cambian de n° de oxidación:

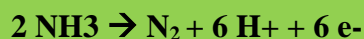
El **Cu** pasa de +2 a 0.

El **N** pasa de -3 a 0

Ag. Oxidante **$\text{Cu}^{+2} \text{O}^- + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$** Semi. de reducción.

Ag. Reductor **$2 \text{N}^{-3} \text{H}^+_3 \rightarrow \text{N}^0_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$** Semi. de oxidación.

Si multiplicamos la 1ª por 3:



R. Iónica: $3 \text{CuO} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{Cu} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Coincide con la molecular.

Ejercicio resuelto nº 50

Dados los pares (Cd^{+2}/Cd) y (Cu^{+2}/Cu). Si queremos construir una pila galvánica:

a) ¿Cuál sería el ánodo y el cátodo?.

b) Escribe la reacción iónica y calcula el el potencial de electrodo normal (o estándar) de la pila (Eopila).

Datos: $E^\circ_{(\text{Cd}^{+2}/\text{Cd})} = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu})} = +0,34 \text{ V}$.

Resolución

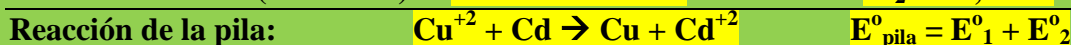


a) El cátodo corresponde a la semicelda que tenga el mayor valor del potencial de reducción. En nuestro ejercicio, Cu^{+2}/Cu , por lo que el cátodo sería una barra metálica de cobre sumergida en una disolución acuosa de Cu^{+2} . Por tanto, el ánodo, que es el electrodo donde tiene lugar la oxidación, sería una barra metálica de Cd sumergida en una disolución acuosa de Cd^{+2} .

b) Las semirreacciones que tienen lugar son:

Reacción catódica (reducción): **$\text{Cu}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$**

$E^\circ_1 = +0,34 \text{ V}$.



$$E^{\circ}_{\text{pila}} = +0,34 + 0,40 = +0,74 \text{ V}$$

Ejercicio resuelto nº 51

Considere las siguientes semirreacciones:



- Justifica cuál es el oxidante más fuerte.
- Justifica cuál es el reductor más fuerte.
- Razona en base a los potenciales normales qué iones pueden ser reducidos por el Sn (s).

Resolución



a) y b) La mayor o menor tendencia de una sustancia a tomar de electrones de otra, es decir, su carácter oxidante, viene determinada por su potencial de reducción, E. Cuanto mayor es su valor, más oxidante es.

Según esto, el oxidante más fuerte de las especies dadas será el ion Ag^+ , $E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$, y el oxidante más débil es el ion Na^+ , $E^{\circ} = -2,713 \text{ V}$, por lo que el reductor más energético es el sodio, Na (s).

c) Serán reducidos por el Sn (s) todas aquellas especies químicas que sean menos reductoras que él; es decir, cualquiera de las que tengan un valor de potencial de reducción mayor que $-0,137 \text{ V}$. Por lo tanto, pueden ser reducidos los iones Ag^+ y Cu^{+2} .

Ejercicio resuelto nº 52

Queremos realizar una práctica en el laboratorio consistente en la formación de una pila galvánica:

- Describe los elementos de que consta la pila y su función.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global.
- ¿Qué ocurre si quitas el puente salino?

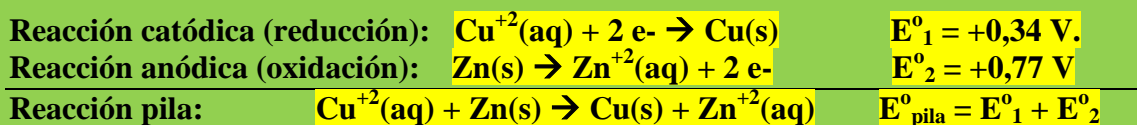
Datos: $E^{\circ}_{(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})} = -0,77 \text{ V}$; $E^{\circ}_{(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu})} = +0,34 \text{ V}$.

Resolución



- Repasar teoría.

b) Semirreacciones:



$$E^{\circ}_{\text{pila}} = +0,34 + 0,77 = +1,11 \text{ V}$$

c) Una de las funciones del puente salino es **cerrar el circuito**. Por tanto, sin él no habría paso de corriente entre los electrodos.

Ejercicio resuelto nº 53

Se dispone en el laboratorio de una disolución de $\text{Zn}^{+2}(\text{aq})$ de concentración 1 M a partir de la cual se desea obtener cinc metálico, $\text{Zn}(\text{s})$. Responde razonadamente:

- Si disponemos de hierro y aluminio metálicos, ¿cuál de los dos metales deberemos añadir a la disolución de Zn^{+2} para obtener cinc metálico?
- Para la reacción mediante la cual se obtuvo cinc metálico en el apartado anterior, indica la especie oxidante y la especie reductora.
- ¿Cuántos gramos de metal utilizado para obtener cinc metálico se necesitarán añadir a 100 mL de la disolución inicial para que la reacción sea completa?

Datos: $E^{\circ}_{(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}_{(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ}_{(\text{Al}^{+3}/\text{Al})} = -1,68 \text{ V}$.

Masas atómicas: Al = 27; Fe = 55,9.

Resolución



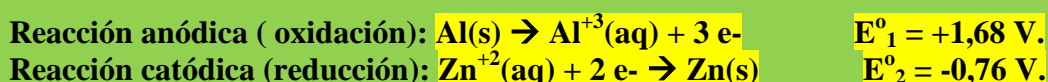
Para obtener Zn metálico, el Zn^{+2} debe tomar 2 e- según la ecuación:



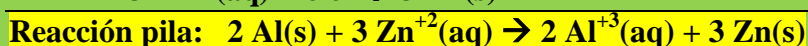
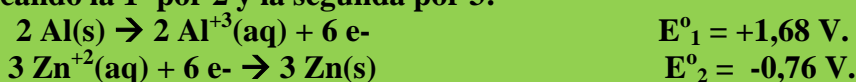
y si toma e-, es que actúa **como oxidante**. Por tanto, debe reaccionar con una especie que pueda cederle e-; es decir, que su carácter **oxidante sea menor**. A la vista de los potenciales de reducción de las semiceldas y ser el potencial $\text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$, **deberemos añadir Al**.

b) La especie **oxidante** es el Zn^{+2} , ya que toma electrones, y la **especie reductora** es el Al metálico, que los cede.

c) Semirreacciones:



Multiplicando la 1ª por 2 y la segunda por 3:

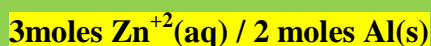


$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2 = +1,68 + (-0,76) = 0,92 \text{ V}$$

Moles de $\text{Zn}^{+2}(\text{aq})$ puestos en juego:

$$M = n^{\circ} \text{ moles}/V(\text{L}) ; n^{\circ} \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 1 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ mol de } \text{Al}^{+3}(\text{aq})$$

Según la reacción de la pila:



$$0,1 \text{ mo } \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) \cdot 2 \text{ moles } \text{Al}(\text{s}) / 3 \text{ moles } \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) = 0,066 \text{ moles de } \text{Al}(\text{s})$$

$$M_{\text{a Al}} = 27 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol Al } (6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}) / 27 \text{ g.}$$

$$0,066 \text{ moles } \text{Al}(\text{s}) \cdot 27 \text{ g de } \text{Al}(\text{s}) / 1 \text{ mol } \text{Al}(\text{s}) = 1,782 \text{ g } \text{Al}(\text{s})$$



Antonio Zaragoza López