

■ Actividades

1. Indica cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes corresponden a una oxidación y cuál o cuáles a una reducción. Indica la variación del número de oxidación del cloro, el hierro y el azufre.

PAU



a) Reducción. El cloro pasa de número de oxidación +3 a -1.

b) Oxidación. El S pasa de número de oxidación 0 a +6.

c) Oxidación. El Fe pasa de +2 a +3.

2. Escribe el número de oxidación del cromo y del manganeso en los siguientes compuestos:



a) Cr, n.º ox. = +3.

b) Cr, n.º ox. = +6.

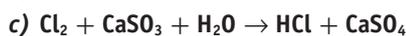
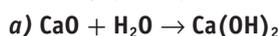
c) Cr, n.º ox. = +6.

d) Mn, n.º ox. = +7.

e) Mn, n.º ox. = +4.

3. Dadas las siguientes reacciones sin ajustar, indica cuáles son de oxidación-reducción, especificando qué especies se oxidan y qué especies se reducen:

PAU



a) No hay variación del número de oxidación en ningún átomo, no es redox.

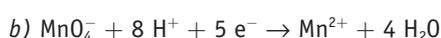
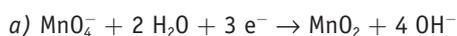
b) Es de oxidación-reducción. El N pasa de +5 a +4, se reduce. La plata pasa de 0 a +1, se oxida.

c) Es de oxidación-reducción. El Cl pasa de 0 a -1, se reduce. El S pasa de +4 a +6, se oxida.

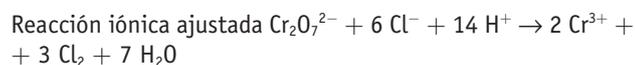
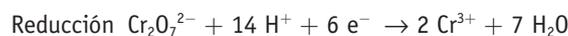
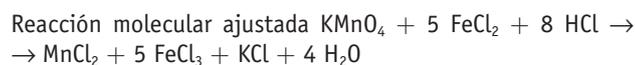
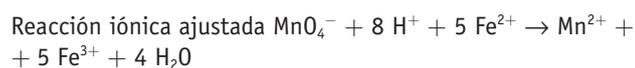
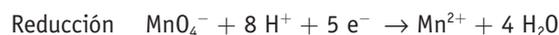
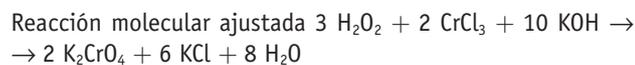
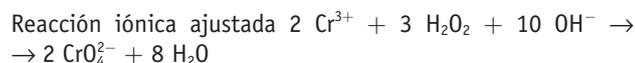
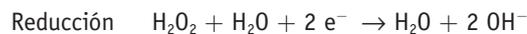
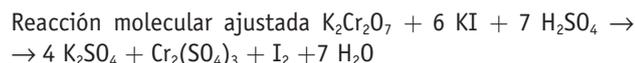
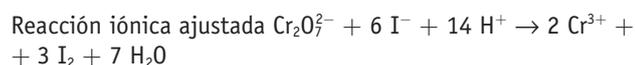
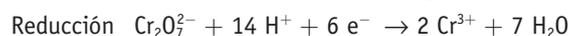
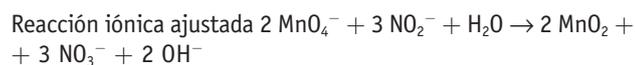
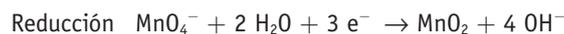
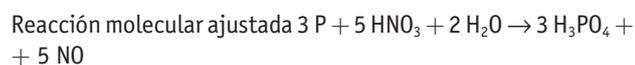
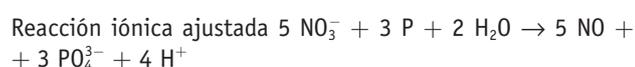
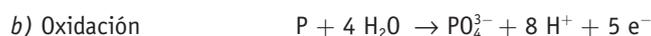
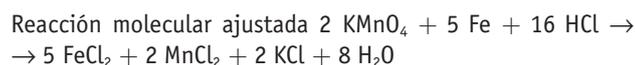
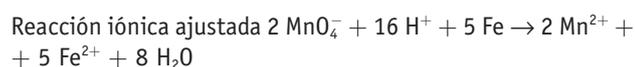
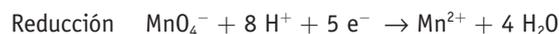
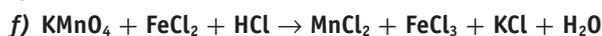
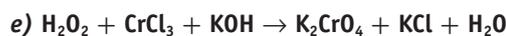
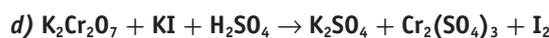
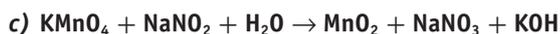
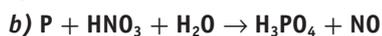
4. Escribe la semirreacción de reducción ajustada del ion permanganato.

a) Cuando se reduce a MnO_2 en medio básico.

b) Cuando se reduce a Mn^{2+} en medio ácido.



5. Ajusta las siguientes reacciones de oxidación-reducción por el método del ion-electrón:



6. El permanganato potásico en medio ácido oxida a los sulfuros de los metales alcalinos para dar azufre elemental y Mn^{2+} .

a) Ajusta las semirreacciones de oxidación-reducción correspondientes.

b) ¿Qué volumen de permanganato potásico 0,3785 M hará falta para oxidar completamente 50 mL de sulfuro sódico 1,126 M?

a) Oxidación $S^{2-} \rightarrow S + 2 e^-$
 Reducción $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$
 Reacción iónica ajustada $2 MnO_4^- + 16 H^+ + 5 S^{2-} \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 S + 8 H_2O$

b) $2,5 \cdot n.^\circ \text{ moles } MnO_4^- = n.^\circ \text{ moles } S^{2-}$

$$2,5 \cdot V_{MnO_4^-} M_{MnO_4^-} = V_{sulfuro} M_{sulfuro}$$

$$V_{MnO_4^-} = \frac{V_{S^{2-}} \cdot M_{S^{2-}}}{2,5 M_{MnO_4^-}} = \frac{50 \text{ mL} \cdot 1,126 \text{ M}}{2,5 \cdot 0,3785 \text{ M}} = 59,5 \text{ mL}$$

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

a) Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo.

b) Los electrones atraviesan el puente salino.

c) La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.

a) Falso. Los electrones se desplazan del ánodo (donde se liberan electrones) al cátodo (donde se captan electrones).

b) Falso. Los electrones viajan por el circuito externo, por el puente salino emigran iones.

c) Verdadero. La reducción transcurre en el cátodo, que es el electrodo positivo.

8. Indica las semirreacciones que se darían en el cátodo y en el ánodo, y representa de forma simbólica las pilas que se podrían obtener con las siguientes reacciones redox que transcurren en disolución acuosa:

a) $H_2(g) + Cd^{2+} \rightarrow H^+ + Cd(s)$

b) $MnO_4^- + Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g)$ (en medio ácido)

c) $Zn(s) + H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

d) $Fe(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + NO_2(g)$

a) Ánodo = oxidación $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$

Cátodo = reducción $Cd^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cd$

$H_2(g) | H^+ || Cd^{2+} | Cd(s)$

b) Ánodo = oxidación $Cl^- \rightarrow 1/2 Cl_2 + 1 e^-$

Cátodo = reducción $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$

$Cl^- | Cl_2(g) || MnO_4^- | Mn^{2+}$

c) Ánodo = oxidación $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$

Cátodo = reducción $H^+(aq) + 1 e^- \rightarrow 1/2 H_2(g)$

$Zn(s) | Zn^{2+}(aq) || H^+(aq) | H_2(g)$

$$M \text{ equivalente } KMnO_4 = \frac{M \text{ } KMnO_4}{\text{valencia } KMnO_4} = \frac{158}{3} = 52,66$$

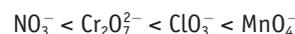
d) Ánodo = oxidación $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$

Cátodo = reducción $NO_3^-(aq) + 2 H^+(aq) + 1 e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O$

$Fe(s) | Fe^{2+}(aq) || NO_3^-(aq) | NO_2(g)$

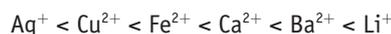
9. Utilizando la tabla de potenciales estándar de electrodo, ordena las siguientes especies químicas de menor a mayor carácter oxidante: $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- .

Menos oxidante \rightarrow más oxidante



10. Utilizando la tabla de potenciales estándar de electrodo, ordena los siguientes cationes de menor a mayor carácter reductor: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} .

Menos reductor \rightarrow más reductor



11. Indica cuál actuará como ánodo y cuál como cátodo cuando se construye una pila con uno de los siguientes electrodos y un electrodo de hidrógeno:

a) $Cs^+ | Cs$

b) $Mg^{2+} | Mg$

a) $Cs^+ | Cs \quad \mathcal{E}_{red}^0 = -3,02 \text{ V}$

Como el potencial de reducción es negativo, está situado por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales; actuará como ánodo oxidándose. La pila sería:

$Cs(s) | Cs^+(aq) || H^+(aq) | H_2(g)$

b) $Mg^{2+} | Mg \quad \mathcal{E}_{red}^0 = -2,34 \text{ V}$

Como el potencial de reducción es negativo, está situado por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales; actuará como ánodo, oxidándose. La pila sería:

$Mg(s) | Mg^{2+}(aq) || H^+(aq) | H_2(g)$

12. A partir de los datos de potenciales de reducción, deduce si se producirán las siguientes reacciones de oxidación-reducción:

a) $MnO_4^- + Sn^{2+} \rightarrow$ b) $NO_3^- + Mn^{2+} \rightarrow$

c) $MnO_4^- + IO_3^- \rightarrow$ d) $NO_3^- + Sn^{2+} \rightarrow$

Datos: $\mathcal{E}_{(MnO_4^- | Mn^{2+})}^0 = 1,51 \text{ V}$; $\mathcal{E}_{(IO_3^- | IO_3^-)}^0 = 1,65 \text{ V}$;
 $\mathcal{E}_{(Sn^{4+} | Sn^{2+})}^0 = 0,15 \text{ V}$; $\mathcal{E}_{(NO_3^- | NO)}^0 = 0,96 \text{ V}$

a) Oxidación: $Sn^{2+} | Sn^{4+} \quad \mathcal{E}_{ox}^0 = -0,15 \text{ V}$

Reducción: $MnO_4^- | Mn^{2+} \quad \mathcal{E}_{red}^0 = +1,51 \text{ V}$

$\mathcal{E}_{reacción}^0 = -0,15 + 1,51 = 1,36 \text{ V}$

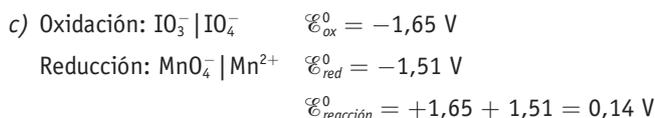
El potencial es positivo; sí se produce la reacción.

b) Oxidación: $Mn^{2+} | MnO_4^- \quad \mathcal{E}_{ox}^0 = -1,51 \text{ V}$

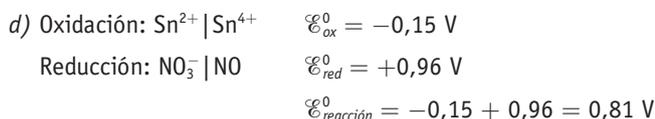
Reducción: $NO_3^- | NO \quad \mathcal{E}_{red}^0 = +0,96 \text{ V}$

$\mathcal{E}_{reacción}^0 = -1,51 + 0,96 = -0,55 \text{ V}$

El potencial es negativo; no se produce la reacción.



El potencial es negativo; no se produce la reacción.



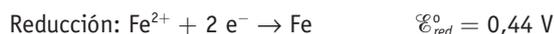
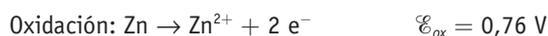
El potencial es positivo, sí se produce la reacción.

13. Los potenciales normales (estándares) de reducción de los pares $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ y $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$ son, respectivamente, $-0,76$ y $-0,44 \text{ V}$.

a) ¿Qué ocurriría si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadiéramos trocitos de Zn?

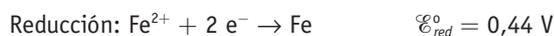
b) ¿Y si le añadiéramos trocitos de Cu? $\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$

a) La posible reacción sería:



$\mathcal{E}_{\text{reacción}}^0 = \mathcal{E}_{\text{oxid}}^0 + \mathcal{E}_{\text{red}}^0 = 0,76 \text{ V} + 0,44 \text{ V} = 1,20 \text{ V}$; por tanto, el Zn se oxidará a Zn^{2+} y el Fe^{2+} se reduce a Fe.

b) En este caso, la posible reacción sería:



$\mathcal{E}_{\text{reacción}}^0 = \mathcal{E}_{\text{oxid}}^0 + \mathcal{E}_{\text{red}}^0 = -0,34 \text{ V} + 0,44 \text{ V} = 0,10 \text{ V}$ es un potencial tan bajo que prácticamente no se produciría la reacción.

14. Indica cuál sería el resultado de la electrolisis de los siguientes compuestos (utiliza las tablas de potenciales de electrodos):

a) Cloruro de níquel (II). b) Cloruro potásico.

a) El Cl^- se oxidaría a Cl_2 en el ánodo.

En el cátodo pueden reducirse el Ni^{2+} o el H^+ presente en la disolución.



En principio, como el potencial de reducción del H^+ es algo mayor, se reduciría este, pero si la $[\text{H}^+]$ es pequeña ($\text{pH} > 6$), se reduciría el Ni^{2+} y podría obtenerse Ni (véase la Figura 7.18).

b) El Cl^- se oxidaría a Cl_2 en el ánodo.

En el cátodo pueden reducirse el K^+ o el H^+ presente en la disolución:



Como el potencial de reducción del H^+ es mayor que el del K^+ (que es muy negativo), se reduce el H^+ y se obtiene H_2 .

Cuestiones y problemas

1. Define los siguientes términos: número de oxidación, proceso redox, oxidante, reductor, oxidación y reducción.

- Número de oxidación: es el estado de oxidación de un átomo.
- Proceso redox: es un proceso químico en el que tiene lugar un intercambio de electrones entre las sustancias que en él intervienen.
- Oxidante: en un proceso redox es la sustancia que se reduce.
- Reductor: en un proceso redox es la sustancia que se oxida.
- Oxidación: es el proceso que tiene lugar cuando una sustancia cede electrones en una reacción de oxidación-reducción.
- Reducción: es el proceso que tiene lugar cuando una sustancia capta electrones en una reacción de oxidación-reducción.

2. Indica qué procesos son de oxidación-reducción:

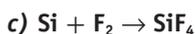
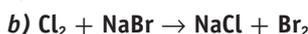
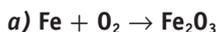
- a) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- b) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

El b) y el d).

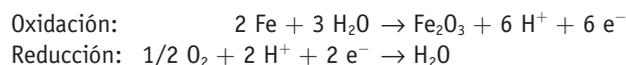
a) Se oxida el Cu, se reduce el SO_4^{2-} .

d) Se oxida el CH_4 , se reduce el O_2 .

3. Ajusta las siguientes ecuaciones. Identifica el oxidante y el reductor y escribe las correspondientes semirreacciones:

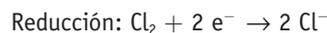


a) Oxidante $\equiv \text{O}_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a -2 , se reduce.
 Reductor $\equiv \text{Fe}$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a $+3$, se oxida.

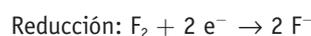


b) Oxidante $\equiv \text{Cl}_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a -1 , se reduce.

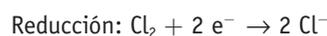
Reductor $\equiv \text{Br}^-$ Su n.º de oxidación pasa de -1 a $+0$, se oxida.



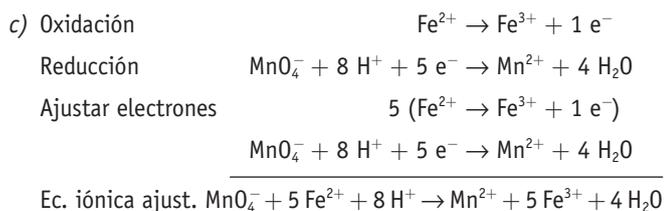
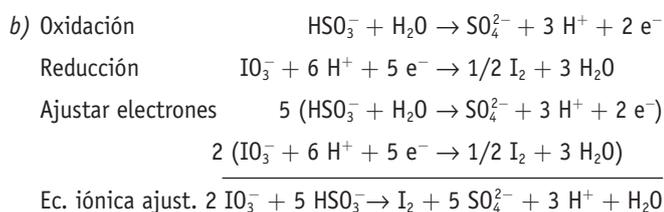
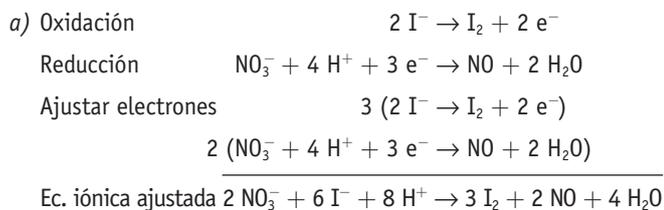
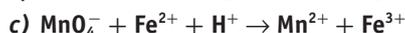
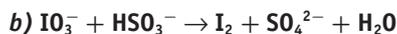
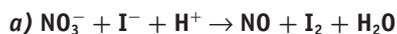
c) Oxidante $\equiv \text{F}_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a -1 , se reduce.
 Reductor $\equiv \text{Si}$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a $+4$, se oxida.



d) Oxidante $\equiv \text{Cl}_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a -1 , se reduce.
 Reductor $\equiv \text{H}_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a $+1$, se oxida.



4. Ajusta las siguientes ecuaciones iónicas de oxidación-reducción:



5. Define los siguientes términos: ánodo, cátodo, fuerza electromotriz de una pila, potencial estándar de reducción.

- Ánodo: es el electrodo de una pila donde tiene lugar la oxidación.
- Cátodo: es el electrodo de una pila donde tiene lugar la reducción.
- Fuerza electromotriz de una pila: es la diferencia de potencial que se establece entre sus dos electrodos (ánodo y cátodo).
- Potencial estándar de reducción: es el potencial que se asigna a un proceso de reducción cuando tiene lugar en las condiciones estándar.

6. Relaciona los criterios termodinámicos y electroquímicos para la espontaneidad de una reacción de oxidación-reducción.

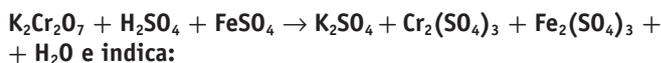
- Criterio termodinámico: un proceso de oxidación-reducción será espontáneo si la variación de su energía de Gibbs es negativa.
- Criterio electroquímico: un proceso de oxidación-reducción será espontáneo si su potencial estándar es positivo.

$$\text{Relación: } \Delta G = -n F \mathcal{E}^0$$

7. Indica las diferencias y similitudes entre una pila y una celda electrolítica.

Una pila transforma la energía química en energía eléctrica. Una celda transforma la energía eléctrica en energía química.

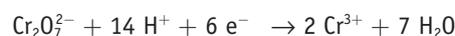
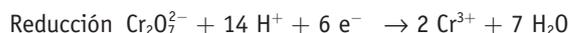
8. Ajusta la siguiente reacción:



a) ¿Qué especie se oxida y qué especie se reduce?

b) ¿Cuántos gramos de sulfato de cromo podrán obtenerse a partir de 5 g de dicromato potásico si el rendimiento de la reacción es del 60 %?

a) Se oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} y se reduce el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} :



Ec. iónica $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ ajustada

Ec. completa ajustada $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$

b) A partir del dato de 5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se realizan las siguientes conversiones utilizando factores de conversión.

$$\begin{aligned} \text{g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &\xrightarrow{A} \text{moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{B} \text{moles Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{C} \\ &\xrightarrow{D} \text{g Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (totales)} \Rightarrow \text{g Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (finales)} \end{aligned}$$

En el paso A se utiliza la Mm del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294 \text{ g}$;

en el paso B se utiliza la relación estequiométrica de la reacción ajustada;

en el paso C se utiliza la Mm $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 392$;

en el paso D se utiliza el rendimiento de la reacción.

$$\begin{aligned} 5 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &\cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{294 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}_2(\text{SO}_4)_3}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ &\cdot \frac{392 \text{ g Cr}_2(\text{SO}_4)_3}{1 \text{ mol Cr}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot \frac{60}{100} = 4 \text{ g Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \end{aligned}$$

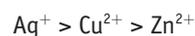
9. Los procesos que se indican a continuación están totalmente desplazados a la derecha:



Ordena los tres iones metálicos que aparecen en dichos procesos de más a menos oxidante y justifica la respuesta.

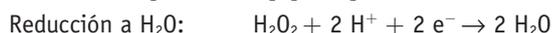
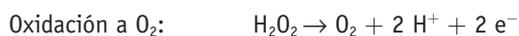
Los iones plata (Ag^+) son capaces de oxidar al cobre a Cu^{2+} . Los iones cobre (Cu^{2+}) son capaces de oxidar al cinc. El más oxidante será el Ag^+ y el menos el Zn^{2+} , que no será capaz de oxidar a ninguno de los otros dos.

Más oxidante \rightarrow menos oxidante

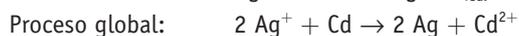
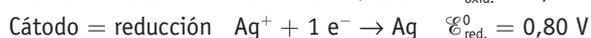
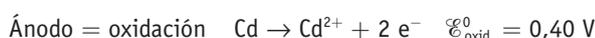


10. El agua oxigenada en medio ácido puede actuar como oxidante o como reductor. Escribe la semirreacción de oxidación y reducción en cada caso.

El oxígeno en el agua oxigenada tiene número de oxidación -1 . Puede oxidarse a O_2 (número de oxidación 0) cediendo electrones, o reducirse a H_2O (número de oxidación del O : $2-$) captando electrones.



11. Calcula la fuerza electromotriz de la pila $Cd(s) | Cd^{2+}(1 M) || Ag^+(1 M) | Ag(s)$, sabiendo que los potenciales de reducción de electrodo son $\mathcal{E}^{\circ}_{Ag^+|Ag} = 0,80 V$ y $\mathcal{E}^{\circ}_{Cd^{2+}|Cd} = -0,40 V$. Indica las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila y el proceso global.

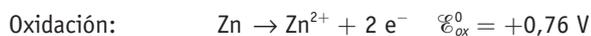


$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{pila}} = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + \mathcal{E}^{\circ}_{\text{red-cátodo}} = 0,40 + 0,80 = 1,2 V$$

12. Construimos una pila con los siguientes electrodos $Ag^+ | Ag$ y $Zn^{2+} | Zn$. Utilizando los datos de la tabla de potenciales, determina:

a) Las semirreacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global de la pila.

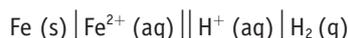
b) La fuerza electromotriz estándar de la pila.



$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{reacción}} = +0,76 + 0,80 = 1,56 V$$

13. ¿Cómo puede construirse una pila basada en la siguiente reacción: $2 H^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2$? Dibuja un esquema de la misma, indica las características de sus electrodos y escribe el diagrama de la pila.

Es un ejemplo de pila con un electrodo metálico y otro de hidrógeno. En el ánodo, el Fe se oxida a Fe^{2+} , y en el cátodo, el H^+ se reduce a H_2 .



14. En teoría, ¿qué potencial mínimo debe aplicarse a los electrodos de una cuba electrolítica para que se produzca la electrolisis?

Teóricamente, el potencial externo necesario para que se produzca la electrolisis debe ser igual al de la pila que se construyera con esos mismos electrodos, cambiado de signo.

$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{pila}} = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{red-cátodo}} + \mathcal{E}^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} = -V$$

En realidad, es necesario aplicar un potencial algo mayor, debido a las sobretensiones.

15. Una corriente de 5,00 amperios que circula durante 30 minutos exactos deposita 3,048 g de cinc en el cátodo de una cuba electrolítica. Calcula la masa atómica del cinc.

Se aplica la Segunda Ley de Faraday:

$$\frac{\text{número g depositados}}{M \text{ equivalente}} = \frac{I t}{96500}$$

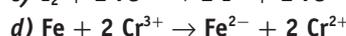
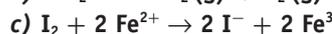
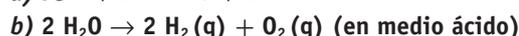
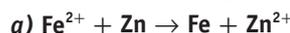
$$M \text{ equivalente Zn} = \frac{\text{número g Zn depositados} \cdot 96500}{I t} =$$

$$= \frac{3,048 \cdot 96500}{5 \cdot 1800} = 32,68$$

16. Explica por qué el sodio no puede obtenerse por electrolisis de sus disoluciones acuosas.

(Está explicado en el subapartado titulado *Electrolisis de una disolución acuosa de cloruro sódico*, pág. 243 del libro de texto.)

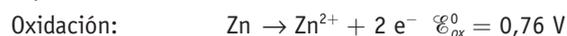
17. Justifica cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente en condiciones estándar y cuáles solo pueden llevarse a cabo por electrolisis:



Datos: utiliza los datos de la Tabla 7.1.

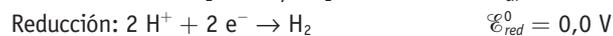
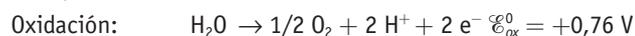
Si el potencial de la pila construida con un proceso es positivo, el proceso es espontáneo; en caso contrario, solo puede llevarse a cabo por electrolisis.

a) Espontáneo.



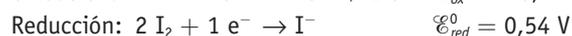
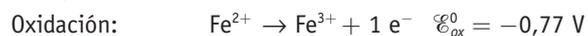
$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{reacción}} = +1,23 V - 0,44 = 0,32 V \text{ (espontáneo)}$$

b) Solo por electrólisis.



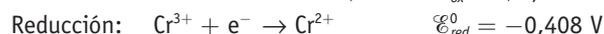
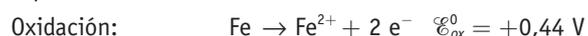
$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{reacción}} = +0,76 + 0,0 = -0,32 V \text{ (no es espontáneo)}$$

c) Solo por electrolisis



$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{reacción}} = -0,77 + 0,54 = -0,23 V \text{ (no es espontáneo)}$$

d) Espontáneo



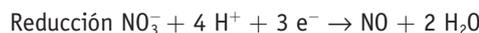
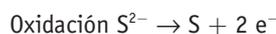
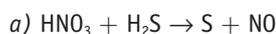
$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{reacción}} = +0,44 - 0,408 = +0,032 V \text{ (espontáneo)}$$

□ Para profundizar

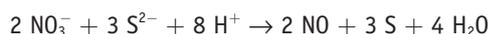
18. El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno (gas) y da azufre y monóxido de nitrógeno.

a) Escribe la reacción ajustada.

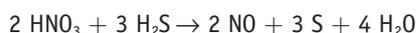
b) Determina el volumen de sulfuro de hidrógeno —medido a 60 °C y 1 atmósfera de presión— necesario para reaccionar con 500 mL de una disolución de ácido nítrico de concentración 0,20 M.



Multiplicando la primera por 3 y la segunda por 2, y sumando, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Completando los iones, la ecuación completa es:



b) En primer lugar calculamos los moles de H_2S , para lo que vamos a seguir este esquema de transformaciones:



$$0,5 \text{ L HNO}_3 \cdot \frac{0,2 \text{ moles HNO}_3}{1 \text{ L HNO}_3} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{S}}{2 \text{ moles HNO}_3} =$$

$$= 0,15 \text{ moles H}_2\text{S}$$

Utilizando la ecuación de estado de los gases:

$$V_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{nRT}{p} = \frac{0,15 \cdot 0,082 \cdot (60 + 273)}{1} = 4,091 \text{ H}_2\text{S}$$

19. El dicromato potásico oxida el yoduro sódico en medio ácido sulfúrico y se origina sulfato sódico, sulfato de cromo (III) y yodo. ¿De qué molaridad será una disolución de yoduro sódico, si sabemos que 30 mL de la misma necesitan para su oxidación 60 mL de una disolución que contiene 49 g/L de dicromato potásico? (Datos: masas atómicas K = 39; Cr = 52; O = 16; I = 127.)

El ion dicromato se reduce a Cr^{3+} según la semirreacción:



$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{n \cdot g}{V} \quad n = \frac{49}{294} \cdot 6 = 1 \text{ N}$$

$$V_{\text{NaI}} N_{\text{NaI}} = V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$N_{\text{NaI}} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{NaI}}} N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{60 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} \cdot 1 \frac{\text{eq}}{\text{L}} = 2 \text{ eq L}^{-1} = 2 \text{ mol L}^{-1}$$

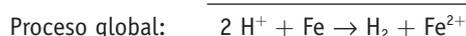
En el proceso, el dicromato capta 6 electrones.

20. Usando los datos de las tablas de potenciales de reducción, indica cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas:

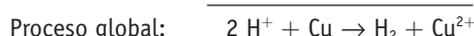
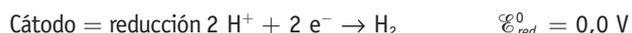
a) El Fe(s) se oxida a Fe^{2+} al tratarlo con ácido clorhídrico 1 M.

b) El Cu(s) se oxida a Cu^{2+} al tratarlo con ácido clorhídrico 1 M.

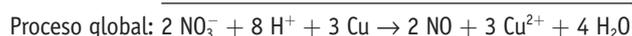
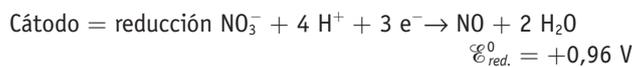
c) El Cu(s) se oxida a Cu^{2+} al tratarlo con ácido nítrico 1 M.



$\mathcal{E}_{\text{proceso global}}^0 = \mathcal{E}_{\text{oxid.}}^0 + \mathcal{E}_{\text{red.}}^0 = 0,44 \text{ V}$. Como el potencial es positivo, el proceso es espontáneo. El Fe se oxida a Fe^{2+} en medio ácido clorhídrico. Verdadero.

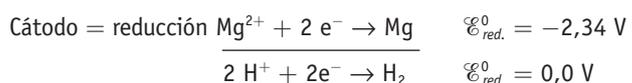
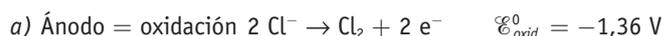


$\mathcal{E}_{\text{proceso global}}^0 = \mathcal{E}_{\text{oxid.}}^0 + \mathcal{E}_{\text{red.}}^0 = -0,34 \text{ V}$. Como el potencial es negativo, el proceso no es espontáneo. El Cu no se oxida a Cu^{2+} en medio ácido clorhídrico. Falso.

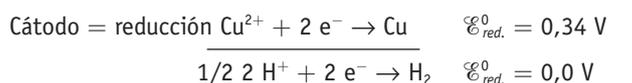
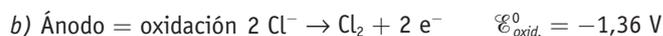


$\mathcal{E}_{\text{proceso global}}^0 = \mathcal{E}_{\text{oxid.}}^0 + \mathcal{E}_{\text{red.}}^0 = -0,34 \text{ V} + 0,96 \text{ V} = 0,62 \text{ V}$. Como el potencial es positivo, el proceso es espontáneo. El Cu se oxida a Cu^{2+} con HNO_3 . Verdadero.

21. Utilizando los datos de la tabla de potenciales de reducción, escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo cuando se someten a electrolisis disoluciones acuosas de las siguientes sales: MgCl_2 y CuCl_2 . ¿Cuál sería el potencial teórico necesario para que se produjera la electrolisis de la segunda sal?



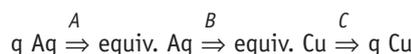
Si aplicamos 1,36 V a la cuba electrolítica se produciría Cl_2 en el ánodo y H_2 en el cátodo. Para que se redujese el Mg^{2+} habría que aplicar al menos 3,7 V y antes de alcanzar este potencial se da el proceso anterior.



En este caso, con solo 1,02 V se produce la oxidación del Cl^- y la reducción del Cu^{2+} .

22. Dos cubas electrolíticas montadas en serie contienen disoluciones de nitrato de plata y de sulfato cúprico respectivamente. Calcula los gramos de cobre que se depositan en la segunda si en la primera se depositan 10,0 g de plata.

Utilizando factores de conversión se realizan las siguientes conversiones:

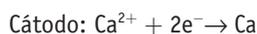
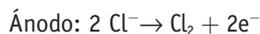


- Para la transformación *A* utilizamos la masa equivalente de la plata $M_a = 107,8$.
- Para la transformación *B* se tiene en cuenta que el número de equivalentes que se deposita en cada cuba es el mismo. Número equiv. Ag = número equiv. Cu.
- Para la transformación *C* utilizamos la masa equiv. del Cu = $M_a \text{ Cu}/2 = 31,75$

$$10,0 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ equi Ag}}{107,8 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ equi Cu}}{1 \text{ equi Ag}} \cdot \frac{31,75 \text{ g Cu}}{1 \text{ equi Cu}} = 2,94 \text{ g Cu}$$

23. Se electroliza en una cuba CaCl₂ fundido.

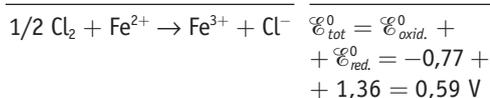
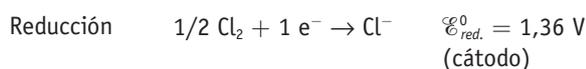
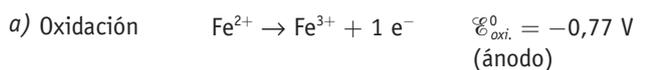
- a) Escribe los procesos que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- b) ¿Cuántos gramos de calcio metálico se depositarán si se hace pasar por la cuba una corriente de 0,5 A durante 30 minutos?



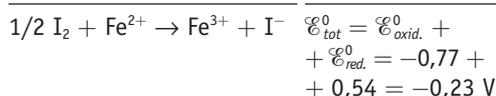
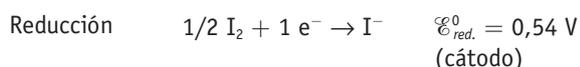
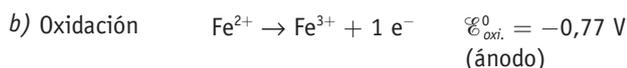
$$m = \frac{It \text{ Meq}}{96500} = \frac{0,5 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} \cdot \frac{40 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}}}{96500 \frac{\text{C}}{\text{eq}}} = 0,19 \text{ g}$$

24. Deduce si el cloro o el yodo pueden reaccionar con iones Fe²⁺ y transformarlos en Fe³⁺, en medio acuoso, a partir de los siguientes datos:

$$\mathcal{E}_{(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-)}^{\circ} = 1,36 \text{ V}; \mathcal{E}_{(\text{I}_2|\text{I}^-)}^{\circ} = 0,54 \text{ V}; \mathcal{E}_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$$



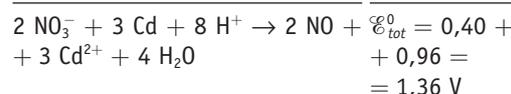
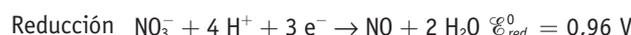
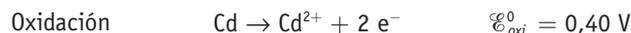
Como el potencial normal de la reacción global es positivo, el Cl₂ sí oxida al Fe²⁺.



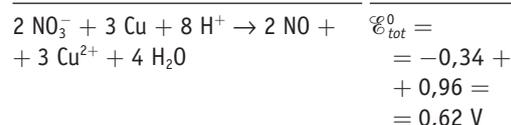
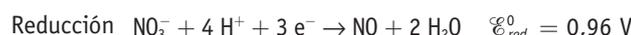
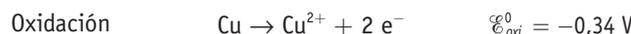
Como el potencial normal de la reacción global es negativo, la reacción no se da de forma espontánea en el sentido en que se ha escrito. El I₂ no oxida al Fe²⁺.

25. El ácido nítrico en disolución 1 M reacciona con cadmio metálico y produce nitrato de cadmio y monóxido de nitrógeno. a) Calcula el potencial estándar de la reacción y deduce si se produciría esta reacción con cobre metal. b) Indica los agentes oxidante y reductor en cada caso.

$$\text{Datos: } \mathcal{E}_{(\text{NO}_3^-|\text{NO})}^{\circ} = 0,96 \text{ V}; \mathcal{E}_{(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd})}^{\circ} = -0,40 \text{ V}; \mathcal{E}_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})}^{\circ} = 0,34 \text{ V.}$$

a) Sistema HNO₃/Cd


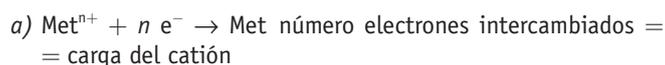
Al ser el potencial de la reacción global positivo, la reacción se produciría de forma espontánea tal como está escrita.

b) Sistema HNO₃/Cu


El potencial de la reacción global es también positivo; la reacción se produciría de forma espontánea, tal como está escrita. El HNO₃ oxida también al Cu.

26. Se toma una muestra de un cloruro metálico, se disuelve en agua y se realiza la electrolisis de la disolución mediante la aplicación de una intensidad de 2,0 A durante 30 minutos. Al final, en el cátodo se han depositado 1,26 g de metal.
a) Calcula la carga del catión si sabes que la masa atómica del elemento es 101,1.
b) Determina el volumen de cloro gaseoso, medido a 27 °C y 1 atm, que se desprenderá en el cátodo durante la electrolisis.

$$\text{Datos: } F = 96500 \text{ C mol}^{-1}; R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$



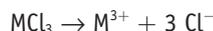
Se aplica la Segunda Ley de Faraday.

$$\frac{\text{número g depositados}}{\text{M atómica}} = \frac{It}{\text{número electrones} \cdot 96500}$$

carga catión = número electrones =

$$= \frac{\text{M atómica } It}{\text{número g depositados} \cdot 96500} = \frac{101,1 \cdot 2 \cdot 1800}{1,26 \cdot 96500} = 3$$

b) La ecuación química es:



El número de moles es $n = 3 \cdot \frac{1,26}{2 \cdot 101,1}$ moles de $\text{Cl}_2 = 0,019$.

Si sustituimos en la ecuación de los gases ideales:

$$pV = nRT$$

$$V = 0,019 \cdot 0,082 \cdot 300 = 0,46 \text{ L}$$

27. El dicromato de potasio, en medio ácido, oxida los iones cloruro hasta cloro reduciéndose a sal de cromo (III).

a) Escribe y ajusta por el método ion-electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior.

b) Calcula cuántos litros de cloro, medidos a 20 °C y 1,5 atm, se pueden obtener si 20 mL de dicromato de potasio 0,20 M reaccionan con un exceso de cloruro de potasio en medio ácido.

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

a) Oxidación: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Ec. iónica ajust.:



Ec. molecular ajust.:



b) $n^\circ \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,002 \cdot 0,2 = 4 \cdot 10^{-4}$

$n^\circ \text{ moles HCl} = 6 \cdot n^\circ \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 6 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 2,4 \cdot 10^{-3}$

$$pV = n^\circ RT; \quad V = \frac{n^\circ \text{ mol } RT}{p} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (20 + 273)}{1,5} = 0,037 \text{ L}$$

28. El estaño metálico, en presencia de ácido clorhídrico, es oxidado por el dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a cloruro de estaño (IV), reduciéndose el dicromato a Cr (III).

a) Ajusta, por el método de ion-electrón, la ecuación molecular completa.

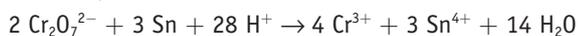
b) Calcula la riqueza en estaño de una aleación si 1 gramo de la misma una vez disuelta se valora, en medio ácido clorhídrico, con dicromato de potasio 0,1 M, gastándose 25 mL del mismo.

Datos: Masa atómica Sn = 119.

a) Oxidación: $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4 \text{e}^-$

Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Ec. iónica ajust.:



Ec. molec. ajust.:



$$b) \frac{n^\circ \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2} = \frac{n^\circ \text{ moles Sn}}{3}$$

$$n^\circ \text{ moles Sn} = \frac{3 \cdot n^\circ \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2} = \frac{3 \cdot 0,025 \cdot 0,1}{2} = 3,75 \cdot 10^{-3}$$

$$N^\circ \text{ g Sn} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 119 \text{ g/mol} = 0,4462 \text{ g}$$

$$\text{Riqueza (\%)} = \frac{0,4462}{1} \cdot 100 = 44,62\%$$

29. El ácido sulfúrico reacciona con cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.

a) Ajusta, por el método de ion-electrón, la reacción molecular.

b) ¿Qué masa de sulfato de cobre (II) se puede preparar por la acción de 8 mL de ácido sulfúrico del 96 % de riqueza en masa y densidad 1,84 g/mL sobre cobre en exceso?

Datos: Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5.

a) $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

b) Masa H_2SO_4 impuro = 14,72 g

$$\text{Masa H}_2\text{SO}_4 \text{ puro} = \frac{2,94 \cdot 96}{100} = 14,13 \text{ g}$$

$$n^\circ \text{ moles H}_2\text{SO}_4 \text{ puro} = \frac{14,13 \text{ g}}{98 \text{ g mol}^{-1}} = 0,144 \text{ moles}$$

$$n^\circ \text{ moles CuSO}_4 = \frac{n^\circ \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{2} = \frac{0,144}{2} = 0,072 \text{ moles}$$

$$\text{Masa CuSO}_4 = n^\circ \text{ moles CuSO}_4 \cdot M_m \text{ CuSO}_4 = 0,072 \cdot 159,5 = 11,48 \text{ g}$$

30. El permanganato potásico, en medio ácido sulfúrico, oxida los sulfuros de metales alcalinos a azufre elemental, pasando a Mn^{2+} .

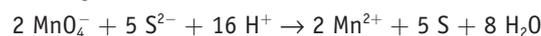
a) Ajusta las dos semirreacciones redox.

b) ¿Qué volumen de permanganato potásico 0,3785 M hará falta para oxidar completamente 50 mL de sulfuro sódico 1,256 M?

a) Oxidación: $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2 \text{e}^-$

Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Ec. iónica ajust.:



$$b) \frac{n^\circ \text{ moles Na}_2\text{S}}{5} = \frac{n^\circ \text{ moles KMnO}_4}{2}$$

$$n^\circ \text{ moles KMnO}_4 = \frac{n^\circ \text{ moles Na}_2\text{S} \cdot 2}{5} = \frac{0,0628 \cdot 2}{5} = 0,025 \text{ moles}$$

$$\text{Volumen KMnO}_4 = \frac{n^\circ \text{ moles KMnO}_4}{M \text{ KMnO}_4} = \frac{0,025}{0,3785} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

31. En la reacción de aluminio con ácido clorhídrico se desprende hidrógeno. Se ponen en un matraz 30 g de aluminio del 95 % de pureza y se añaden 100 mL de un ácido clorhídrico comercial de densidad $1,170 \text{ g mL}^{-1}$ y del 35 % de pureza en masa. Con estos datos, calcula:

a) Cuál es el reactivo limitante.

b) El volumen de hidrógeno que se obtendrá a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 740 mmHg .

Datos: masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5; H = 1;
 $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

a) Ecuación iónica ajustada: $2 \text{ Al} + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2$

$$30 \text{ g Al impuro} = 30 \text{ g} \cdot \frac{95}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{27 \text{ g mol}^{-1}} = 1,055 \text{ moles Al puro}$$

$$100 \text{ mL HCl comercial} = 100 \text{ mL} \cdot 1,17 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{35}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,12 \text{ moles HCl puro.}$$

Reactivo limitante \equiv HCl

b) $n^\circ \text{ moles H}_2 = n^\circ \text{ moles HCl puro} / 2 = 1,12 / 2 = 0,56 \text{ moles}$

$$pV = n^\circ \text{ moles } R T; V \text{ H}_2 = 14,05 \text{ L}$$

32. En un vaso que contiene 100 mL de disolución de concentración 10^{-3} M del ion Au^{3+} se introduce una placa de cobre metálico.

a) Ajusta la reacción redox que se podría producir. Calcula su potencial normal e indica si es espontánea.

b) Suponiendo que se reduce todo el Au^{3+} presente, determina la concentración resultante de iones Cu^{2+} . Calcula los moles de electrones implicados.

Datos: $\mathcal{E}^\circ_{(\text{Au}^{3+}|\text{Au})} = 1,52 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$

a) $2 \text{ Au}^{3+} + 3 \text{ Cu} \rightarrow 2 \text{ Au} + 3 \text{ Cu}^{2+}$

$$\text{Oxidación: } \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \quad \mathcal{E}^\circ_{\text{ox}} = -0,34 \text{ V}$$

$$\text{Reducción: } \text{Au}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Au} \quad \mathcal{E}^\circ_{\text{red}} = 1,52 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}^\circ_{\text{reacción}} = -0,34 + 1,52 = +1,18 \text{ V (es espontáneo)}$$

b) $\frac{n^\circ \text{ moles Au}^{3+}}{2} = \frac{n^\circ \text{ moles Cu}^{2+}}{3}$

$$n^\circ \text{ moles Cu}^{2+} = \frac{n^\circ \text{ moles Au}^{3+} \cdot 3}{2} = \frac{V_{\text{Au}^{3+}} \cdot M_{\text{Au}^{3+}} \cdot 3}{2} =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{Como el volumen de disolución es } 0,1 \text{ L, } [\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Moles e}^- = 2 \cdot \text{moles Cu}^{2+} = 2 \cdot 1,54 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

33. El cinc metálico puede reaccionar con los iones hidrógeno oxidándose a cinc (II).

a) ¿Qué volumen de hidrógeno medido a 700 mm de mercurio y $77 \text{ }^\circ\text{C}$ se desprenderá, si se disuelven completamente $0,5 \text{ moles}$ de cinc?

b) Si se realiza la electrolisis de una disolución de cinc (II) aplicando una intensidad de $1,5 \text{ amperios}$ durante 2 horas y se depositan en el cátodo $3,66 \text{ g}$ de metal, calcula la masa atómica del cinc.

Datos: $F = 96\,500 \text{ C eq}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

a) Ecuación iónica ajustada $\text{Zn} + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

$$n^\circ \text{ moles Zn} = n^\circ \text{ moles H}_2 = 0,5 \text{ moles}$$

$$pV = n^\circ R T; V = \frac{n^\circ \text{ mol } R T}{p} = \frac{0,5 \cdot 0,082 \cdot (77 + 273)}{700/760} = 15,58 \text{ L}$$

b) Aplicando la segunda ley de Faraday:

$$m = \frac{Ma}{nF} It; Ma = \frac{mnF}{It} = \frac{3,66 \cdot 2 \cdot 96\,500}{1,5 \cdot 2 \cdot 3\,600} = 65,4 \text{ g}$$

34. El ácido sulfúrico reacciona con cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.

a) Ajusta, por el método de ion-electrón, la reacción molecular.

b) ¿Qué masa de sulfato de cobre (II) se puede preparar por la acción de $2,94 \text{ g}$ de ácido sulfúrico del 96 % de riqueza en masa y densidad $1,84 \text{ g/mL}$ sobre cobre en exceso?

Datos: Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5

a) Oxidación $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^-$

Reducción $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

Reacción iónica $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cu} + 4 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ ajustada

Reacción molecular $2 \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ ajustada

b) $2,94 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ impuro} = 2,94 \text{ g} \cdot \frac{96}{100} \cdot \frac{1}{98 \text{ g mol}^{-1}} = 0,029 \text{ moles H}_2\text{SO}_4 \text{ puro}$

$n^\circ \text{ moles CuSO}_4 = n^\circ \text{ moles H}_2\text{SO}_4 / 2 = 0,029 / 2 = 0,0145 \text{ moles}$

Masa de $\text{CuSO}_4 = n^\circ \text{ moles CuSO}_4 \cdot M_{\text{CuSO}_4} = 0,0145 \cdot 159,5 = 2,313 \text{ g}$

35. Dados los siguientes valores de potenciales normales de reducción, razona si las siguientes reacciones químicas son o no espontáneas en condiciones estándar.

a) $\text{Cr (s)} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al (s)} + \text{Cr}^{3+}$

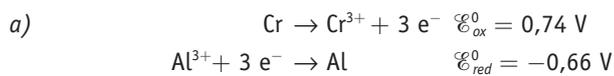
b) $2 \text{ Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{ Cl}^-$

Datos: $\mathcal{E}^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr (s)}} = -0,74 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al (s)}} = -0,66 \text{ V}$;

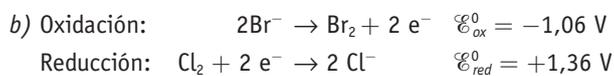
$\mathcal{E}^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1,06 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ V}$

S: a) $\mathcal{E}^\circ_{\text{reacción}} = +0,09 \text{ V}$, espontánea

b) $\mathcal{E}^\circ_{\text{reacción}} = +0,30 \text{ V}$, espontánea



$$\mathcal{E}_{\text{reacción}}^0 = 0,74 - 0,66 = 0,08 \text{ V (es espontánea)}$$



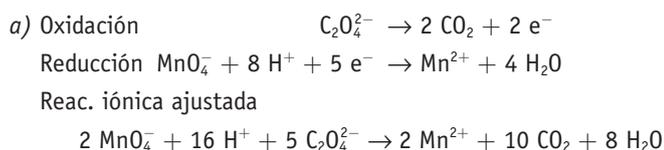
$$\mathcal{E}_{\text{reacción}}^0 = -1,06 + 1,36 = +0,30 \text{ V (es espontáneo)}$$

36. En una valoración, 31,25 mL de una disolución 0,1 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17,38 mL de una disolución de KMnO_4 de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a CO_2 y el permanganato a Mn^{2+} :

a) Ajusta la ecuación iónica por el método de ion-electrón.

b) Calcula la concentración de la disolución de KMnO_4 .

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



$$b) \quad \begin{array}{l} 5 \cdot n^\circ \text{ moles Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \cdot n^\circ \text{ moles KMnO}_4 \\ 5 \cdot V \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot M \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \cdot V \text{ KMnO}_4 \cdot M \text{ KMnO}_4 \\ M \text{ KMnO}_4 = \frac{5 V_{\text{oxalato}} M_{\text{oxal.}}}{2 V_{\text{permanga.}}} = \frac{5 \cdot 31,25 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mol L}^{-1}}{2 \cdot 17,38 \text{ mL}} = \\ = 0,449 \text{ mol L}^{-1} \end{array}$$

37. Se realiza la electrolisis de una disolución acuosa que contiene Cu^{2+} . Calcula:

a) La carga eléctrica necesaria para que se depositen 5 g de Cu en el cátodo. Expresa el resultado en culombios.

b) Qué volumen de H_2 (g), medido a 30 °C y 770 mmHg, se obtendría si esa carga eléctrica se emplease para reducir H^+ (acuoso) en un cátodo.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Masas atómicas: Cu = 63,5; $F = 96 500 \text{ C}$.

$$a) \quad \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$$

$$n^\circ \text{ mol} \cdot n^\circ \text{e}^- = \frac{Q}{F};$$

$$Q = \frac{n^\circ \text{ g Cu}}{M \text{ Cu}} n^\circ \text{e}^- \cdot F = \frac{5}{63,5} \cdot 2 \cdot 96 500 = 15 196,8 \text{ c}$$

$$b) \quad 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$$

$$n^\circ \text{ moles H}_2 = n^\circ \text{ moles Cu} = 0,078$$

$$pV = n^\circ RT;$$

$$V = \frac{n^\circ \text{ mol } RT}{p} = \frac{0,078 \cdot 0,082 \cdot (30 + 273)}{700/760} = 1,913 \text{ L}$$

38. A través de 3 litros de disolución 0,1 M de nitrato de plata se hace pasar una corriente de 1,15 A durante 6 h.

- a) Determina la masa de plata depositada en el cátodo.
b) Calcula la molaridad del ion plata una vez finalizada la electrolisis, suponiendo que se mantiene el volumen inicial de la disolución.

Datos: $F = 96 500 \text{ C}$. Masas atómicas: N = 14; O = 16; Ag = 108.

$$a) \quad \text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$$

$$n^\circ \text{ moles} \cdot n = \frac{It}{F};$$

$$n^\circ \text{ moles} = n = \frac{It}{nF} = \frac{1,15 \text{ A} \cdot (6 \cdot 3600) \text{ s}}{1 \cdot 96500 \text{ c}} = 0,257 \text{ moles}$$

$$b) \quad 0,257 \text{ mol} \cdot \frac{108 \text{ g}}{\text{mol}} = 27,8 \text{ g}$$

	Volumen	Molaridad Ag^+	N.º moles
Inicial	3 L	0,1	0,3
Final	3 L	0,0143	0,3 - 0,257 = 0,043

39. A la vista de los potenciales normales de reducción, razona:

- a) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.
b) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 M.
c) Si el sodio metálico podrá reducir a los iones Cu (II).

Datos: $\mathcal{E}_{(\text{Na}^+|\text{Na})}^0 = -2,71 \text{ V}$; $\mathcal{E}_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^0 = 0,00 \text{ V}$;
 $\mathcal{E}_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})}^0 = 0,34 \text{ V}$

a) Sí se desprende.

$$\begin{array}{l} \text{Oxidación: } \text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \quad \mathcal{E}_{\text{ox}}^0 = +2,71 \text{ V} \\ \text{Reducción: } 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad \mathcal{E}_{\text{red}}^0 = +0,0 \text{ V} \\ \mathcal{E}_{\text{reacción}}^0 = +2,71 + 0,0 = +2,71 \text{ V (es espontáneo)} \end{array}$$

b) No se desprende.

$$\begin{array}{l} \text{Oxidación: } \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \quad \mathcal{E}_{\text{ox}}^0 = -0,34 \text{ V} \\ \text{Reducción: } 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad \mathcal{E}_{\text{red}}^0 = +0,0 \text{ V} \\ \mathcal{E}_{\text{reacción}}^0 = -0,34 + 0,0 = -0,34 \text{ V (no es espontáneo)} \end{array}$$

c) Sí podrá.

$$\begin{array}{l} \text{Oxidación: } \text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \quad \mathcal{E}_{\text{ox}}^0 = +2,71 \text{ V} \\ \text{Reducción: } \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad \mathcal{E}_{\text{red}}^0 = +0,34 \text{ V} \\ \mathcal{E}_{\text{reacción}}^0 = +2,71 + 0,34 = +3,05 \text{ V (es espontáneo)} \end{array}$$

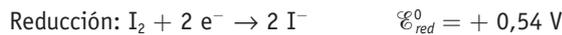
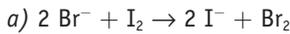
40. Conociendo los potenciales normales de reducción de los halógenos:

- a) Escribe las siguientes reacciones y determina cuáles serán espontáneas:
- Oxidación del ion bromuro por yodo.

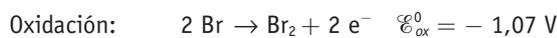
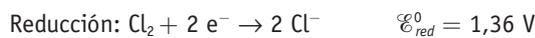
- Reducción de cloro por ion bromuro.
- Oxidación de ioduro con cloro.

b) Justifica cuál es la especie más oxidante y cuál es más reductora.

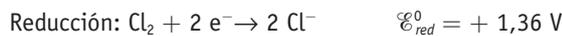
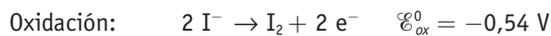
Datos: $\mathcal{E}^{\circ}_{(F_2|F^-)} = 2,85 \text{ V}$; $\mathcal{E}^{\circ}_{(Cl_2|Cl^-)} = 1,36 \text{ V}$;
 $\mathcal{E}^{\circ}_{(Br_2|Br^-)} = 1,07 \text{ V}$; $\mathcal{E}^{\circ}_{(I_2|I^-)} = 0,54 \text{ V}$.



$$\mathcal{E}^{\circ}_{reacción} = -1,07 + 0,54 = -0,53 \text{ V (no es espontáneo)}$$



$$\mathcal{E}^{\circ}_{reacción} = 1,36 - 1,07 = 0,29 \text{ V (es espontáneo)}$$



$$\mathcal{E}^{\circ}_{reacción} = -0,54 + 1,36 = 0,82 \text{ V (es espontáneo)}$$

b) Más oxidante \equiv más tendencia a reducirse \equiv potencial de reducción mayor; el F_2 .

Más reductor \equiv más tendencia a oxidarse \equiv potencial de reducción menor, el I_2 .

41. Contesta las siguientes preguntas:

$\xrightarrow{\text{PAU}}$ a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III)?

b) ¿Qué volumen de cloro, medido a la presión de 740 mm de mercurio y 25 °C, se desprenderá en el ánodo?

Datos: $F = 96\,500 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Au} = 197$

a) 1 L de disolución 0,1 M contiene 0,1 mol de AuCl_3 .

$$n.^\circ \text{ moles} \cdot n.^\circ e^- = \frac{Q}{F};$$

$$Q = n.^\circ \text{ moles} \cdot n.^\circ e^- \cdot F = 0,1 \cdot 3 \cdot 96\,500 = 28\,950 \text{ C}$$

b) $n.^\circ \text{ moles de Cl}_2 = n.^\circ \text{ moles Au} \cdot 3/2 = 0,1 \cdot 3/2 = 0,15 \text{ moles}$

$$pV = n.^\circ RT;$$

$$V = \frac{n.^\circ \text{ mol } RT}{P} = \frac{0,15 \cdot 0,082 \cdot (25 + 273)}{740/760} = 3,79 \text{ L}$$

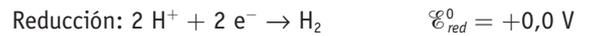
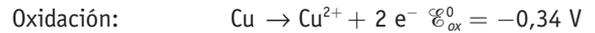
42. Contesta:

$\xrightarrow{\text{PAU}}$ a) ¿Reaccionarán Cu o Mn con una disolución acuosa 1,0 M en HCl? En caso afirmativo, escribe la reacción e indica el oxidante, el reductor, la especie que se oxida y la que se reduce. ¿Qué voltaje proporcionará la pila?

b) Dibuja y etiqueta la pila anterior describiendo adecuadamente el proceso que tiene lugar.

Datos: $\mathcal{E}^{\circ}(\text{V}): \text{Mn}^{2+}|\text{Mn} = -1,18$; $\text{H}^+|\text{H} = 0$;
 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu} = +0,34$

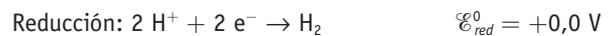
a) Caso del Cu



$$\mathcal{E}^{\circ}_{reacción} = -0,34 + 0,0 = -0,34 \text{ V (no es espontáneo)}$$

El Cu no reacciona con HCl.

Caso del Mn



$$\mathcal{E}^{\circ}_{reacción} = +1,18 + 0,0 = +1,18 \text{ V (es espontáneo)}$$

El Mn sí reacciona con el HCl. El potencial de la pila es 1,18 V.

El H^+ es el que se reduce y es el oxidante. El Mn es el que se oxida y es reductor.

b) Véase la teoría.

■ ¿Cómo quiere las pilas: normales o alcalinas? Cuestiones

1. ¿Por qué se sulfataban las pilas antiguas Leclanché?

- a) Porque se construían con Zn de baja calidad.
- b) Porque el ánodo de Zn se oxidaba por los protones que se liberaban en la hidrólisis del cloruro amónico.
- c) Solo se sulfataban si se usaban mucho.
- d) Ninguna de las anteriores.

La respuesta correcta es la b).

2. ¿Cuál es la diferencia fundamental entre las pilas normales (Leclanché) y las alcalinas?

- a) Que las pilas normales tienen el ánodo de Zn, y las alcalinas de Hg.
- b) Que en las pilas normales el cátodo es de grafito, y en las alcalinas de hidrógeno.
- c) Que en las pilas alcalinas se sustituye el NH_4Cl por hidróxido sódico o potásico.
- d) Que en las normales el MnO_2 se reduce a Mn_2O_3 y en las alcalinas lo hace a Mn metálico.

La respuesta correcta es la c).