## Oxidación redución

## ♦ PROBLEMAS

# Estequiometría redox

- No medio ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o aluminio reacciona cunha disolución acuosa de dicromato de potasio K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, formándose óxido de aluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr<sup>3+</sup>(aq) entre outros produtos.
  - a) Axusta a ecuación iónica polo método do ión-electrón.
  - b) Calcula o volume de disolución acuosa de dicromato de potasio de densidade 1,124 g/cm³ e do 15 % en masa que se necesita para oxidar 0,50 kg de aluminio.

(P.A.U. set. 16)

**Rta.**: a)  $(Cr_2O_7)^{2-} + 2 Al + 8 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + Al_2O_3 + 4 H_2O$ ; b)  $V = 16.2 \text{ dm}^3 D$ .

Datos Cifras significativas: 3

Riqueza da disolución de dicromato de potasio r=15,0~%=0,150 Densidade da disolución de dicromato de potasio  $\rho=1,124~{\rm g/cm^3}$  Masa de aluminio  $m=0,500~{\rm kg}=500~{\rm g}$ 

Masa molar: aluminio M(AI) = 27.0 g/mol

dicromato de potasio  $M(K_2Cr_2O_7) = 294 \text{ g/mol}$ 

Incógnitas

Volume de disolución de dicromato de potasio V

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

 $\begin{array}{lll} \text{Oxidación:} & 2 \ Al + 3 \ H_2O & \longrightarrow Al_2O_3 + 6 \ H^{\scriptscriptstyle +} + 6 \ e^{\scriptscriptstyle -} \\ \text{Redución:} & \text{Cr}_2O_7^{2 -} + 14 \ H^{\scriptscriptstyle +} + 6 \ e^{\scriptscriptstyle -} & \longrightarrow 2 \ \text{Cr}^{3 +} + 7 \ \text{H}_2O \end{array}$ 

Sumando obtense a reacción iónica axustada:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8 H^+(aq) + 2 Al(s) \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + Al_2O_3(s) + 4 H_2O(l)$$

b) A cantidade de aluminio que hai en 500 g é:

$$n = 500 \text{ g Al} \cdot 1 \text{ mol} / 27,0 \text{ g Al} = 18,5 \text{ mol Al}$$

Cada mol de dicromato de potasio contén un mol de ión dicromato.

$$K_2Cr_2O_7(aq) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + 2 K^+(aq)$$

A masa de dicromato de potasio que se necesita é:

$$m(K_2Cr_2O_7) = 18,5 \text{ mol Al} \frac{1 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}}{2 \text{ mol Al}} \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}} \frac{294 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} = 2,73 \cdot 10^3 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

Esa masa estará contida en:

$$V = 3.73 \cdot 10^{3} \text{ g K}_{2}\text{Cr}_{2}\text{O}_{7} \frac{100 \text{ g D}}{15.0 \text{ g K}_{2}\text{Cr}_{2}\text{O}_{7}} \frac{1 \text{ cm}^{3} \text{ D}}{1.124 \text{ g D}} = 1.62 \cdot 10^{4} \text{ cm}^{3} \text{ D} = 16.2 \text{ dm}^{3} \text{ D}$$

2. O K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxida ao ioduro de sodio no medio ácido sulfúrico formándose, entre outros, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de cromo (III) e I<sub>2</sub>.

- a) Axusta as reaccións iónica e molecular polo método do ión-electrón.
- b) Se temos 120 cm³ de disolución de ioduro de sodio e necesítanse para a súa oxidación 100 cm³ de disolución de dicromato de potasio de concentración 0,2 mol/dm³, cal é a concentración da disolución de ioduro de sodio?

(P.A.U. xuño 16)

**Rta.**: a)  $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 I^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O + 3 I_2$ ; b) [NaI] = 1,00 mol/dm<sup>3</sup>.

Datos Cifras significativas: 3

Volume de disolución de ioduro de sodio  $V_1 = 120 \text{ cm}^3 = 0.120 \text{ dm}^3$ 

Volume de disolución de dicromato de potasio  $V_2 = 100 \text{ cm}^3 = 0,100 \text{ dm}^3$ 

Concentración da disolución de dicromato de potasio  $[K_2Cr_2O_7] = 0.200 \text{ mol/dm}^3$ 

Incógnitas

Concentración da disolución de ioduro de sodio [NaI]

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

## Solución:

As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:

 $\begin{array}{ll} 2 \; I^{\scriptscriptstyle -} & \longrightarrow I_2 + 2 \; e^{\scriptscriptstyle -} \\ Cr_2O_7^{2 \scriptscriptstyle -} + 14 \; H^{\scriptscriptstyle +} + 6 \; e^{\scriptscriptstyle -} & \longrightarrow 2 \; Cr^{3 \scriptscriptstyle +} + 7 \; H_2O \end{array}$ Redución:

Multiplicando a primeira semirreacción por 3 e sumando obtense a reacción iónica axustada:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 I^-(aq) \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 3 I_2(g) + 7 H_2O(l)$$

Para chegar á ecuación global axustada, sumamos en ambos os membros os ións que faltan:

$$2 K^{+} + 7 SO_{4}^{2-} + 6 Na^{+} \rightarrow 3 SO_{4}^{2-} + 2 K^{+} + SO_{4}^{2-} + 6 Na^{+} + 3 SO_{4}^{2-}$$

Queda:

$$K_2Cr_2O_7(aq) + 7 H_2SO_4(aq) + 6 NaI(aq) \rightarrow Cr_2(SO_4)_3(aq) + 3 I_2(g) + K_2SO_4(aq) + 3 Na_2SO_4(aq) + 7 H_2O(l)$$

A cantidade de dicromato de potasio que hai en 100 cm³ de disolución de concentración 0,200 mol/dm³ é:

$$n(K_2Cr_2O_7)=0,100 \text{ dm}^3 D \frac{0,200 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ dm}^3 D}=0,020 \text{ 0mol } K_2Cr_2O_7$$

Cada mol de dicromato de potasio reacciona con seis moles de ioduro de sodio.

$$n(NaI) = 0,020 \text{ 0mol } K_2Cr_2O_7 \frac{6 \text{ mol NaI}}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} = 0,120 \text{ mol NaI}$$

Esta cantidade está disolta en 120 cm³ de disolución. A concentración é:

$$[NaI] = \frac{0,120 \text{ mol NaI}}{0,120 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 1,00 \text{ mol NaI/dm}^3 \text{ D}$$

- O cloro gas obtense pola oxidación do HCl co HNO<sub>3</sub> producíndose ademais NO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.
  - a) Axusta a reacción molecular polo método do ión-electrón.
  - b) Calcula o volume de cloro obtido, a 25 °C e 1 atm (101,3 kPa), cando reaccionan 500 cm³ dunha disolución acuosa de concentración 2 mol/dm3 de HCl con HNO3 en exceso, se o rendemento da reacción é do 80 %.

Dato: 
$$R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (P.A.U. set. 15)  
**Rta**.: a) 2 HCl + 2 HNO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Cl<sub>2</sub> + 2 NO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O; b)  $V(\text{Cl}_2) = 9.79 \text{ dm}^3$ .

Datos Cifras significativas: 3

Disolución de ácido clorhídrico: volume  $V_d(HCl) = 500 \text{ cm}^3$ 

concentración  $[HCl] = 2,00 \text{ mol/dm}^3$ 

Gas cloro: temperatura  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$ 

presión  $p = 101,3 \text{ kPa} = 1,013\cdot10^5 \text{ Pa}$ 

Constante dos gases ideais  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 

Rendemento da reacción r = 80,0 %

Incógnitas

Volume de cloro a 25  $^{\circ}$ C e 1 atm

**Ecuacións** 

De estado dos gases ideais  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$ 

Redución:  $NO_3^- + 2 H^+ + e^- \longrightarrow NO_2^- + H_2O$ Multiplicando a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.

$$2 \text{ Cl}^- + 2 \text{ NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

Xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$2 \text{ HCl(aq)} + 2 \text{ HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ NO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

b) A cantidade de ácido clorhídrico que hai en 50 0 cm³ de disolución é:

$$n(\text{HCl}) = 500 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{2,00 \text{ mol HCl}}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 1,00 \text{ mol HCl}$$

A cantidade de gas cloro que se obtén na reacción é:

$$n(Cl_2)=1,00 \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol HCl}}=0,500 \text{ mol Cl}_2$$

Supoñendo comportamento ideal, ocuparán un volume de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,500 \text{ mol } \text{Cl}_2 \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 12,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 12,2 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$$

Como o rendemento é do 80 %, obteríanse:

$$V = 80.0 \% 12.2 \text{ dm}^3 = 9.79 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$$

- 4. Dada a seguinte reacción:  $Cu(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + NO(g) + H_2O(l)$ 
  - a) Escribe e axusta polo método do ión-electrón a ecuación molecular, indicando as semirreaccións correspondentes.
  - b) Calcula o volume de NO medido en condicións normais que se desprenderá por cada 100 g de cobre que reaccionan se o rendemento do proceso é do 80 %.

(P.A.U. xuño 15)

Dato:  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

Datos Cifras significativas: 3

Masa de cobre m = 100 g Cu

Rendemento da reacción r = 80,0 %

**Rta.**: a) 8 HNO<sub>3</sub> + 3 Cu  $\rightarrow$  3 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 NO + 4 H<sub>2</sub>O; b) V = 18,8 dm<sup>3</sup> NO.

Gas: temperatura T = 0 °C = 273 K

Datos Cifras significativas: 3

presión p = 1,00 atm

Constante dos gases ideais  $R = 0.0820 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 

Masa molar: Cobre M(Cu) = 63.5 g/mol

Incógnitas

Volume de NO que se forma nas condicións indicadas V

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

**Ecuacións** 

De estado dos gases ideais  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación: Cu  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> Redución: NO $_3^-$  + 4 H<sup>+</sup> + 3 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  NO + 2 H<sub>2</sub>O

Multiplicando a primeira por 3, a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.

$$3 \text{ Cu} + 2 \text{ NO}_{3}^{-} + 8 \text{ H}^{+} \longrightarrow 3 \text{ Cu}^{2+} + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_{2}\text{O}$$

Sumando 6 NO<sub>3</sub> a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$8 \text{ HNO}_3(\text{aq}) + 3 \text{ Cu(s)} \rightarrow 3 \text{ Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{ NO(g)} + 4 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

b)

$$n(NO)=100 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.5 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol NO}}{3 \text{ mol Cu}}=1,05 \text{ mol NO}_2 \text{ esperados}$$

Como o rendemento é do 80 %, obtéñense realmente:

$$n = 80,0 \% \cdot 1,05 \text{ mol} = 0,840 \text{ mol NO}$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0.840 \text{ mol NO}_2 \cdot 0.082 \text{ 0atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1,00 \text{ atm}} = 18.8 \text{ dm}^3 \text{ NO}_2$$

- 5. O ferro(II) pode ser oxidado por unha disolución ácida de dicromato de potasio de acordo coa seguinte ecuación iónica: Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup> + Fe<sup>2+</sup> Cr<sup>3+</sup> + Fe<sup>3+</sup>.
  - a) Axusta a reacción iónica que ten lugar polo método do ión-electrón.
  - b) Se se utilizan 26,0 cm³ dunha disolución de dicromato de potasio de concentración 0,0250 mol/dm³ para valorar 25,0 cm³ dunha disolución que contén Fe²+, cal é a concentración da disolución de Fe²+?

(P.A.U. set. 14)

**Rta.:** a)  $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 Fe^{2+} \longrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O + 6 Fe^{3+}$ ; b)  $[Fe^{2+}] = 0,156 \text{ mol/dm}^3$ .

Datos Cifras significativas: 3

Volume de disolución de dicromato de potasio  $V_o = 26,0 \text{ cm}^3$ 

Concentración da disolución de dicromato de potasio  $[K_2Cr_2O_7] = 0,0250 \text{ mol/dm}^3$ 

n

Volume de disolución que contén ión ferro(II)  $V_r = 25.0 \text{ cm}^3$ 

Incógnitas

Concentración molar da disolución que contén ión ferro(II) [FeCl<sub>2</sub>]

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles)

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{3+}$ 

Redución:  $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$ 

Multiplicando a primeira semirreacción por 6 e sumando obtense a reacción iónica axustada:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 6 Fe^{3+}(aq) + 7 H_2O(1)$$

b) A cantidade de dicromato de potasio que hai en 26,0 cm³ de disolución de concentración 0,0250 mol/dm³ é:

$$n(K_2Cr_2O_7) = 26.0 \text{ cm}^3 D K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0.025 \text{ 0mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ dm}^3 D} = 6.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

A concentración de ións dicromato é a mesma:

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2 K^+$$

$$[Cr_2O_7^{2-}] = [K_2Cr_2O_7]$$

Da estequiometría da reacción, a cantidade de ión ferro(II) que se necesitará é:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 6,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{6 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 3,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$$

que, ao estar disoltos en 25,0 cm³ dan unha concentración de:

$$[Fe^{2+}] = \frac{3,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Fe^{2+}}{0,025 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 0,156 \text{ mol } Fe^{2+}/\text{dm}^3 \text{ D}$$

- 6. No laboratorio pódese preparar cloro gas facendo reaccionar permanganato do potasio sólido con ácido clorhídrico concentrado.
  - a) No transcurso desta reacción redox fórmase cloro, cloruro de manganeso(II), cloruro de potasio e auga. Escribe e axusta a reacción molecular mediante o método do ión-electrón.
  - b) Calcula o volume de cloro gas, a 20 °C e 1 atm (101,3 kPa), que se obtén ao facer reaccionar 10 cm³ de ácido clorhídrico concentrado do 35,2 % en masa e densidade 1,175 g/cm³ cun exceso de permanganato de potasio.

Datos:  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (P.A.U. xuño 14)

**Rta.:** a) 2 KMnO<sub>4</sub> + 16 HCl  $\rightarrow$  2 MnCl<sub>2</sub> + 2 KCl + 5 Cl<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O; b)  $V = 0.853 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$ .

Datos			Cifras significativas: 3	
Disolución de ácido clorhídrico:		volume	$V_{\rm d}({\rm HCl})$ = 10,0 cm <sup>3</sup>	
		riqueza	<i>r</i> = 35,2 %	
		densidade	$\rho$ = 1,175 g/cm <sup>3</sup>	
Gas cloro:	temperatura		$T = 20  ^{\circ}\text{C} = 293  \text{K}$	
	presión		$p = 101,3 \text{ kPa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	
Constante dos gases ideais			$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
Masa molar d	o ácido clorhídrico		M(HCl) = 36,5  g/mol	
Incógnitas				
Volume de cloro a 20 ℃ e 1 atm			$V(\operatorname{Cl}_2)$	
Ecuacións				
De estado dos gases ideais			$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$	

#### Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $2 \text{ Cl}^{-} \qquad \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^{-}$  Redución:  $MnO_{4}^{-} + 8 \text{ H}^{+} + 5 \text{ e}^{-} \qquad \longrightarrow Mn^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ 

Multiplicando a primeira por 5 e a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.

$$10 \text{ Cl}^- + 2 \text{ MnO}_4^- + 16 \text{ H}^+ \rightarrow 5 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

Sumando 2 K<sup>+</sup> e 6 Cl<sup>-</sup> a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$2 \text{ KMnO}_4(aq) + 16 \text{ HCl}(aq) \rightarrow 2 \text{ MnCl}_2(aq) + 2 \text{ KCl}(aq) + 5 \text{ Cl}_2(g) + 8 \text{ H}_2O(l)$$

b) A cantidade de ácido clorhídrico que hai en 10 cm³ de disolución é:

$$n(\text{HCl}) = 10,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \frac{1,175 \text{ g D HCl}}{1,00 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{35,2 \text{ g HCl}}{100 \text{ g D HCl}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,113 \text{ mol HCl}$$

A cantidade de gas cloro que se obtén na reacción é:

$$n(Cl_2) = 0,113 \text{ mol HCl} \frac{5 \text{ mol Cl}_2}{16 \text{ mol HCl}} = 0,035 \text{ 4mol Cl}_2$$

Supoñendo comportamento ideal, ocuparán un volume de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0.035 \text{ 4mol } \text{Cl}_2 \cdot 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 8.53 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0.853 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$$

- 7. a) Empregando o método do ión-electrón axusta a ecuación química que corresponde á seguinte reacción redox:  $KCIO_3(s) + SbCl_3(s) + HCl(aq) \rightarrow SbCl_5(aq) + KCl(s) + H_2O(l)$ 
  - b) Calcula os gramos de KClO₃ que se necesitan para obter 200 g de SbCl₅, se o rendemento da reacción é do 50 %.

(P.A.U. set. 13)

**Rta.:** a)  $KClO_3 + 3 SbCl_3 + 6 HCl \rightarrow 3 SbCl_5 + KCl + 3 H<sub>2</sub>O; b) <math>m(KClO_3) = 54,6 g.$ 

Datos Cifras significativas: 3

Masa de pentacloruro de antimonio  $m(SbCl_5) = 200 \text{ g}$ 

Rendemento r = 50.0 %

Masa molar: pentacloruro de antimonio  $M(SbCl_5) = 299 \text{ g/mol}$ 

clorato de potasio  $M(KClO_3) = 123 \text{ g/mol}$ 

Incógnitas

Masa de clorato de potasio m(KClO<sub>3</sub>)

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación¹:  $Sb^{3+} \longrightarrow Sb^{5+} + 2 e^{-}$  Redución:  $ClO_{3}^{-} + 6 H^{+} + 6 e^{-} \longrightarrow Cl^{-} + 3 H_{2}O$ 

Multiplicando a primeira por 3 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.

$$3 \text{ Sb}^{3+} + \text{ClO}_3^- + 6 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ Sb}^{5+}$$

Sumando 15 Cl<sup>-</sup> e 1 K<sup>+</sup> a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$KClO_3(s) + 3 SbCl_3(s) + 6 HCl(aq) \rightarrow 3 SbCl_5(aq) + KCl(aq) + 3 H_2O(l)$$

b) Se o rendemento fose do 100 %, necesitaríanse:

$$m=200 \text{ g SbCl}_{5} \frac{1 \text{ mol SbCl}_{5}}{299 \text{ g SbCl}_{5}} \frac{1 \text{ mol KClO}_{3}}{3 \text{ mol SbCl}_{5}} \frac{123 \text{ g KClO}_{3}}{1 \text{ mol KClO}_{3}} = 27,3 \text{ g KClO}_{3}$$

1 Esta semirreacción non é real. Non existe o ión Sb5+ en disolución acuosa.

Pero ao ser só do 50,0 %, haberá que empregar máis, xa que parte del non se aproveita:

$$m'=27,3$$
 g KClO<sub>3</sub> teóricos  $\frac{100 \text{ g necesarios}}{50,0 \text{ g teóricos}}=54,6$  g KClO<sub>3</sub> necesarios

- 100 cm³ dunha disolución acuosa de cloruro de ferro(II) fanse reaccionar, no medio ácido, cunha disolución de concentración 0,35 mol/dm³ de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sendo necesarios 64,4 cm³ desta última para completar a oxidación. Na reacción o ferro(II) oxídase a ferro(III) e o ión Cr2O redúcese a cromo(III).
  - a) Axusta a ecuación iónica da reacción polo método do ión-electrón.
  - b) Calcula a concentración molar da disolución de cloruro de ferro(II).

(P.A.U. xuño 13)

**Rta.:** a)  $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 Fe^{2+} \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O + 6 Fe^{3+}$ ; b)  $[FeCl_2] = 1,35 \text{ mol/dm}^3$ .

Datos Cifras significativas: 3

 $V_{\rm r} = 100 {\rm cm}^3$ Volume de disolución de cloruro de ferro(II)

Concentración da disolución de dicromato de potasio  $[K_2Cr_2O_7] = 0.350 \text{ mol/dm}^3$ 

Volume de disolución de dicromato de potasio  $V_0 = 64.4 \text{ cm}^3$ 

Incógnitas

Concentración molar da disolución de cloruro de ferro(II) [FeCl<sub>2</sub>]

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

#### Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:

Oxidación: 
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$
  
Redución:  $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^{-} \longrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$ 

Multiplicando a primeira semirreacción por 6 e sumando obtense a reacción iónica axustada:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 6 Fe^{3+}(aq) + 7 H_2O(1)$$

b) A cantidade de dicromato de potasio que hai en 64,4 cm³ de disolución de concentración 0,350 mol/dm³

$$n(K_2Cr_2O_7) = 64.4 \text{ cm}^3 D K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,350 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ dm}^3 D} = 0,022 \text{ 5mol } K_2Cr_2O_7$$

A concentración de ións dicromato é a mesma:

$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2 K^+$$

$$\left[\text{Cr}_{2}\text{O}_{7}^{2-}\right] = \left[\text{K}_{2}\text{Cr}_{2}\text{O}_{7}\right]$$

Da estequiometría da reacción, a cantidade de ión ferro(II) que se necesitará é:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0.022 \text{ 5mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{6 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0.135 \text{ mol Fe}^{2+}$$

A cantidade de cloruro de ferro(II) é a mesma:

$$FeCl_2 \rightarrow 2 Cl^- + Fe^{2+}$$

$$n(\text{FeCl}_2) = n(\text{Fe}^{2+})$$

que, ao estar disoltos en 100 cm3 dan unha concentración de:

$$[Fe_2Cl] = \frac{0.135 \text{ mol } Fe_2Cl}{0.100 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 1.35 \text{ mol } Fe_2Cl/\text{dm}^3 \text{ D}$$

- O estaño metálico reacciona co ácido nítrico concentrado e forma óxido de estaño(IV), dióxido de nitróxeno e auga.
  - a) Axusta a reacción que ten lugar polo método do ión-electrón.
  - b) Calcula o volume dunha disolución de ácido nítrico do 16,0 % en masa e densidade 1,09 g/cm³ que reaccionará con 2,00 g de estaño.

(P.A.U. xuño 12)

Cifras significativas: 3

**Rta.:** a)  $4 \text{ HNO}_3 + \text{Sn} \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{SnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  b)  $V = 24.3 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$ .

D(HCl): riqueza r = 16.0 %

densidade  $\rho = 1,09 \text{ g/cm}^3$ 

Masa de estaño m = 2,00 g

Masa atómica do estaño M(Sn) = 119 g/mol

Incógnitas

Datos

Volume de disolución de ácido nítrico V

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles)

Ecuacións

Densidade  $\rho = \frac{m}{V}$ 

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $Sn + 2 H_2O \longrightarrow SnO_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ 

Redución:  $NO_3^- + 2 H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$ 

Multiplicando a segunda semirreacción por 4 e sumando obtense a reacción iónica axustada:

 $4 \text{ NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ + \text{Sn} \longrightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{SnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ 

Xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$4 \text{ HNO}_3(\text{aq}) + \text{Sn(s)} \rightarrow 4 \text{ NO}_2(\text{g}) + \text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

b) A cantidade de estaño que reacciona é:

$$n(Sn) = 2,00 \text{ g Sn} \frac{1 \text{ mol Sn}}{119 \text{ g Sn}} = 0,016 \text{ 8mol Sn}$$

que necesitará de ácido nítrico:

$$n(\text{HNO}_3) = 0.016 \text{ &mol Sn} \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Sn}} = 0.067 \text{ &mol HNO}_3$$

que corresponde a unha masa de ácido nítrico puro de:

$$m(\text{HNO}_3) = 0.067 \text{ 4mol HNO}_3 \frac{63.0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = 4.25 \text{ g HNO}_3$$

A masa de disolución de ácido nítrico ao 16,0 % que contén eses 4,25 g de HNO<sub>3</sub> é:

$$m(D)=4,25 \text{ g HNO}_3 \frac{100 \text{ g D}}{16,0 \text{ g HNO}_3}=26,5 \text{ g D}$$

que ocupan un volume de:

$$V(D) = \frac{m}{\rho} = \frac{26.5 \text{ g D}}{1,09 \text{ g/cm}^3} = 24.3 \text{ cm}^3 \text{ D}$$

- 10. Sábese que o ión MnO<sub>4</sub> oxida o Fe(II) a Fe(III) en presenza de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mentres se reduce a Mn(II).
  - a) Escribe e axusta polo método do ión-electrón a ecuación iónica global, indicando as semirreaccións correspondentes.
  - b) Que volume de disolución de KMnO₄ de concentración 0,02 mol/dm³ requírese para oxidar 40 cm³ dunha disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de FeSO₄ en disolución de H₂SO₄?

(P.A.U. xuño 11)

**Rta.:** a)  $5 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_{4}^{-} + 8 \text{ H}^{+} \rightarrow 5 \text{ Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_{2}\text{O}$ ; b)  $V_{d} = 40 \text{ cm}^{3}$ .

Datos Cifras significativas: 3

Concentración de  $KMnO_4$  [ $KMnO_4$ ] = 0,0200 mol/dm<sup>3</sup>

Volume de disolución de  $FeSO_4$   $V = 40 \text{ cm}^3 = 0,0400 \text{ dm}^3$ 

Concentración de  $FeSO_4$  [FeSO<sub>4</sub>] = 0,100 mol·dm<sup>-3</sup>

Incógnitas

Volume de disolución de KMnO<sub>4</sub> necesario para o FeSO<sub>4</sub>  $V_{\rm d}$ 

Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Multiplicando a primeira por 5 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.

$$5 \text{ Fe}^{2+}(aq) + \text{MnO}_{4}(aq) + 8 \text{ H}^{+}(aq) \rightarrow 5 \text{ Fe}^{3+}(aq) + \text{Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{ H}_{2}O(1)$$

b)

$$FeSO_{4}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + SO_{4}^{2-}(aq)$$
$$[Fe^{2+}] = [FeSO_{4}]$$
$$KMnO_{4}(aq) \longrightarrow K^{+}(aq) + MnO_{4}^{-}(aq)$$
$$[MnO_{4}] = [KMnO_{4}]$$

$$V_{\rm d} = 0.040 \text{ 0dm}^3 \text{ D}_{\rm Fe} = \frac{0.100 \text{ mol Fe}^{2+}}{1.00 \text{ dm}^3 \text{ D}_{\rm Fe}} = \frac{1 \text{ mol MnO}_4^-}{5 \text{ mol Fe}^{2+}} = \frac{1.00 \text{ dm}^3 \text{ D}_{\rm Mn}}{0.020 \text{ 0mol MnO}_4^-} = 4.00 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 = 40.0 \text{ cm}^3 \text{ D}_{\rm Mn}$$

11. a) Axusta a seguinte reacción polo método do ión-electrón:

 $KMnO_4(aq) + KCl(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + K_2SO_4(aq) + Cl_2(g) + H_2O(l)$ 

b) Calcula os gramos de permanganato de potasio necesarios para obter 200 g de sulfato de manganeso(II), se o rendemento da reacción é do  $65,0\,\%$ 

(P.A.U. set. 10)

**Rta.:** a) 2 KMnO<sub>4</sub> + 10 KCl + 8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  2 MnSO<sub>4</sub> + 6 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 Cl<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O; b) m = 322 g KMnO<sub>4</sub>.

Datos Cifras significativas: 3

Masa de sulfato de manganeso(II)  $m(MnSO_4) = 200 \text{ g}$ 

Rendemento r = 65.0 %

Masa molar: Permanganato de potasio  $M(KMnO_4) = 158 \text{ g/mol}$ 

Sulfato de manganeso(II)  $M(MnSO_4) = 151 \text{ g/mol}$ 

Incógnitas

Masa de permanganato de potasio  $m(KMnO_4)$ 

Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $2 \text{ Cl}^{-} \qquad \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^{-}$  Redución:  $MnO_{4}^{-} + 8 \text{ H}^{+} + 5 \text{ e}^{-} \qquad \longrightarrow Mn^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ 

Multiplicando a primeira por 5 e a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada:

$$10 \text{ Cl}^- + 2 \text{ MnO}_4^- + 16 \text{ H}^+ \rightarrow 5 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

Sumando 12  $K^+$  e 8  $SO_4^{2-}$  a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$2 \text{ KMnO}_4(aq) + 10 \text{ KCl}(aq) + 8 \text{ H}_2\text{SO}_4(aq) \rightarrow 2 \text{ MnSO}_4(aq) + 6 \text{ K}_2\text{SO}_4(aq) + 5 \text{ Cl}_2(g) + 8 \text{ H}_2\text{O}(l)$$

b) Se o rendemento fose do 100 %, necesitaríanse:

$$m = 200 \text{ g MnSO}_4 \frac{1 \text{ mol MnSO}_4}{151 \text{ g MnSO}_4} \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{2 \text{ mol MnSO}_4} \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 209 \text{ g KMnO}_4$$

Pero ao ser só do 65,0 %, haberá que empregar máis, xa que parte del non se aproveita:

$$m'=209 \,\mathrm{g \ KMnO_4}$$
 teóricos  $\frac{100 \,\mathrm{g \ necesarios}}{65,0 \,\mathrm{g \ teóricos}}=322 \,\mathrm{g \ KMnO_4}$ necesarios

- 12. O dicromato de potasio, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, no medio ácido, oxida os ións cloruro ata cloro, reducíndose a un sal de cromo(III).
  - a) Escribe e axusta polo método do ión-electrón a ecuación iónica correspondente.
  - b) Que volume de cloro, medido a 25 °C e 1,2 atm (121,6 kPa), pódese obter se 100 cm³ de disolución de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de concentración 0,03 mol/dm³ reaccionan cun exceso de cloruro de potasio no medio ácido?

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Rta.: a) } \text{Cr}_{2}\text{O}_{7}^{-2} + 14 \text{ H}^{+} + 6 \text{ Cl}^{-} \longrightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_{2}\text{O} + 3 \text{ Cl}_{2}; \text{ b) } V = 0,18 \text{ dm}^{3} \text{ Cl}_{2}.$$

Datos Cifras significativas: 3

Volume de disolución de dicromato de potasio  $V_{\rm d} = 100~{\rm cm^3} = 0,100~{\rm dm^3}$ 

Concentración da disolución de dicromato de potasio  $[K_2Cr_2O_7] = 0,0300 \text{ mol/dm}^3$ 

 $\text{Cl}_2(\text{gas})$ : temperatura T=25~°C=298~K

presión  $p = 121,6 \text{ kPa} = 1,216 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ 

Constante dos gases ideais  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 

Incógnitas

Volume de cloro obtido V

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

**Ecuacións** 

De estado dos gases ideais  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 

Solución:

As semirreaccións iónicas son:

Multiplicando a primeira semirreacción por 3 e sumando obtense a reacción iónica axustada:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 Cl^-(aq) \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 3 Cl_2(g) + 7 H_2O(l)$$

A cantidade de dicromato de potasio que hai en 100 cm³ de disolución de concentración 0,0300 mol/dm³ é:

$$n(K_2Cr_2O_7)=0,100 \text{ dm}^3 D \frac{0,030 \text{ 0mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ dm}^3 D}=0,00300 \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

Cada mol de dicromato de potasio contén un mol de ión dicromato.

$$K_2Cr_2O_7(aq) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + 2 K^+(aq)$$

e producirá tres moles de cloro. Pódense obter:

$$n(\text{Cl}_2) = 0,00300 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \frac{1 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \frac{3 \text{ mol } \text{Cl}_2}{1 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,00900 \text{ mol } \text{Cl}_2$$

Supoñendo comportamento ideal para o cloro:

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{nRT}{p} = \frac{0,00900 \text{ mol } \text{H}_2 \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,216 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 183 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$$

- 13. O cinabrio é un mineral que contén sulfuro de mercurio(II). Unha mostra de cinabrio faise reaccionar cunha disolución de ácido nítrico concentrado, de maneira que o sulfuro de mercurio(II) presente no mineral reacciona co ácido formando monóxido de nitróxeno, sulfato de mercurio(II) e auga.
  - a) Axusta a reacción molecular polo método do ión-electrón.
  - b) Calcula o volume de ácido nítrico de concentración 12,0 mol/dm³ que reaccionará co sulfuro de mercurio(II) presente en 10,0 g de cinabrio que contén un 92,5 % en peso de sulfuro de mercurio(II). (P.A.U. xuño 09)

**Rta.:** a)  $3 \text{ HgS} + 8 \text{ HNO}_3 \rightarrow 8 \text{ NO} + 3 \text{ HgSO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O b}) V_d = 8.84 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3 12,0 \text{ mol/dm}^3$ .

Datos Cifras significativas: 3

Masa de cinabrio m = 10,0 g

r = 92,5 %Contido de HgS no cinabrio

Concentración da disolución de ácido nítrico  $[HNO_3] = 12.0 \text{ mol/dm}^3$ 

M(HgS) = 233 g/molMasa molar: HgS

Incógnitas

Volume de disolución de ácido nítrico V

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

## Solución:

a) A reacción é

$$HgS + HNO_3 \rightarrow NO + HgSO_4 + H_2O$$

As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:

Redución:

Multiplicando a primeira semirreacción por 3, a segunda por 8 e sumando obtense a reacción iónica axustada

$$8 \text{ NO}_{3}^{-} + 8 \text{ H}^{+} + 3 \text{ S}^{2-} \longrightarrow 8 \text{ NO} + 3 \text{ SO}_{4}^{2-} + 4 \text{ H}_{2}\text{O}$$

Xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$3 \text{ HgS(s)} + 8 \text{ HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow 8 \text{ NO(g)} + 3 \text{ HgSO}_4(\text{s}) + 4 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

b) A cantidade de HgS que hai en 10,0 g de cinabrio é:

$$n(\text{HgS})=10.0 \text{ g}$$
 cinabrio  $\frac{92.5 \text{ g HgS}}{100 \text{ g}} \frac{1 \text{ mol HgS}}{233 \text{ g HgS}} = 0.039 \text{ anol HgS}$ 

que necesitará un volume de ácido nítrico de concentración 12,0 mol/dm³ igual a:

$$V_{\rm D}({\rm HNO_3}) = 0{,}039 \text{ &mol HgS} \frac{8 \text{ mol HNO_3}}{3 \text{ mol HgS}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HNO_3}}{12{,}0 \text{ mol HNO_3}} = 8{,}84 \text{ cm}^3 \text{ D HNO_3}$$

- 14. O ión antimonio(III) pódese valorar en medio ácido oxidándoo a ión antimonio(V) empregando unha disolución de ión bromato que se converte en ión bromuro. Para valorar 25,0 cm³ dunha disolución de cloruro de antimonio(III) gástanse 30,4 cm³ dunha disolución de bromato de potasio de concentración 0,102 mol/dm³:
  - a) Axusta a ecuación iónica redox, indicando as semirreaccións de oxidación e redución.
  - b) Cal é a molaridade da disolución de cloruro de antimonio(III)?

(P.A.U. set. 08)

**Rta.:** a)  $BrO_3^- + 6 H^+ + 3 Sb^{3+} \rightarrow 3 Sb^{5+} + Br^- + 3 H_2O$ ; b)  $[SbCl_3] = 0,372 \text{ mol/dm}^3$ .

Datos Cifras significativas: 3

Volume de disolución de SbCl<sub>3</sub>  $V_1 = 25,0 \text{ cm}^3 = 25,0\cdot10^{-3} \text{ dm}^3$ 

Volume de disolución de KBrO<sub>3</sub>  $V_2 = 30.4 \text{ cm}^3 = 30.4 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ 

Concentración da disolución de  $KBrO_3$  [ $KBrO_3$ ] = 0,102 mol/dm<sup>3</sup>

Incógnitas

Concentración da disolución de SbCl<sub>3</sub> [SbCl<sub>3</sub>]

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+} + 2e^{-}$ 

Redución:  $BrO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \longrightarrow Br^- + 3 H_2O$ 

Multiplicando a primeira por 3 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.

$$BrO_3^{-}(aq) + 6 H^{+}(aq) + 3 Sb^{3+}(aq) \rightarrow 3 Sb^{5+}(aq) + Br^{-}(aq) + 3 H_2O(1)$$

b) A cantidade de bromato de potasio consumida na valoración é:

$$n(\text{KBrO}_3) = 30.4 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ D KBrO}_3 \frac{0.102 \text{ mol KBrO}_3}{1 \text{ dm}^3 \text{ D KBrO}_3} = 3.10 \cdot 10^{-3} \text{ mol KBrO}_3$$

Como o bromato de potasio é un electrólito forte, está totalmente disociado:

$$KBrO_3(aq) \rightarrow K^+(aq) + BrO_3^-(aq)$$

polo que a cantidade do ión bromato é a mesma que a do bromato de potasio.

$$n(BrO_3^-) = n(KBrO_3) = 3,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol } BrO_3^-$$

A cantidade de ión antimonio(III) consumida na valoración é:

$$n(Sb^{3+})=3,10\cdot 10^{-3} \text{ mol } BrO_3^- \frac{3 \text{ mol } Sb^{3+}}{1 \text{ mol } BrO_3^-}=9,30\cdot 10^{-3} \text{ mol } Sb^{3+}$$

Supoñendo que o cloruro de antimonio(III) está totalmente disociado, todo o ión antimonio(III) procede del, e a cantidade de cloruro de antimonio presente nos 25,0 cm³ de disolución é:

$$n(SbCl_3) = n(Sb^{3+}) = 9.30 \cdot 10^{-3} \text{ mol } SbCl_3$$

A concentración da disolución é:

$$[SbCl_3] = \frac{9,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol } SbCl_3}{25,0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ D } SbCl_3} = 0,372 \text{ mol } SbCl_3/\text{dm}^3 \text{ D}$$

15. a) Axusta polo método do ión-electrón a seguinte ecuación química, indicando as semirreaccións correspondentes, a especie que se oxida e a que se reduce:

$$K_2Cr_2O_7(aq) + FeSO_4(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + Cr_2(SO_4)_3(aq) + Fe_2(SO_4)_3(aq) + H_2O(1)_3(aq) + H_2O(1)_3(aq)_$$

b) Cantos gramos de sulfato de cromo(III) poderán obterse a partir de 5,0 g de dicromato de potasio se o rendemento da reacción é do 60 %?

(P.A.U. xuño 08)

**Rta.:** a) 
$$K_2Cr_2O_7 + 6 \text{ FeSO}_4 + 7 \text{ H}_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3 \text{ Fe}_2(SO_4)_3 + 7 \text{ H}_2O$$
  
b)  $m = 4,0 \text{ g } Cr_2(SO_4)_3$ .

**Datos** Cifras significativas: 3

Masa de dicromato de potasio  $m(K_2Cr_2O_7) = 5.00 g$ 

r = 60.0 %Rendemento da reacción

Masa molar: Dicromato de potasio  $M(K_2Cr_2O_7) = 294 \text{ g/mol}$ 

> Sulfato de cromo(III)  $M(Cr_2(SO_4)_3) = 392 \text{ g/mol}$

> > n

# Incógnitas

Masa de Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> que se obtén cun rendemento do 60 % m

#### Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles)

#### Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:

 $\begin{array}{ll} Fe^{2+} & \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-} \\ Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14 \; H^{+} + 6 \; e^{-} & \longrightarrow 2 \; Cr^{3+} + 7 \; H_{2}O \end{array}$ Redución:

Multiplicando a primeira semirreacción por 6 e sumando obtense a reacción iónica axustada:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2O + 6 \text{ Fe}^{3+}$$

Sumando 2 K<sup>+</sup> e 7 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$K_2Cr_2O_7(aq) + 6 \text{ FeSO}_4(aq) + 7 \text{ H}_2SO_4(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + Cr_2(SO_4)_3(aq) + 3 \text{ Fe}_2(SO_4)_3(aq) + 7 \text{ H}_2O(1)$$

b) A cantidade de dicromato de potasio que hai en 5,00 g é:

$$n(K_2Cr_2O_7)=5,00 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{294 \text{ g } K_2Cr_2O_7}=0,017 \text{ 0mol } K_2Cr_2O_7$$

Cada mol de dicromato de potasio produciría un mol de sulfato de cromo(III) se o rendemento fose do 100 %. Pero como é do 60,0 %, a cantidade de sulfato de cromo(III) obtida será:

$$n(Cr_2(SO_4)_3) = 0.0170 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 = \frac{1 \text{ mol } Cr_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} = \frac{60.0 \text{ mol obtidos}}{100 \text{ mol esperados}} = 0.0102 \text{ mol } Cr_2(SO_4)_3 \text{ obt.}$$

A masa obtida é:

$$m(Cr_2(SO_4)_3) = 0.010 \text{ 2mol } Cr_2(SO_4)_3 \frac{392 \text{ g } Cr_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } Cr_2(SO_4)_3} = 4.00 \text{ g } Cr_2(SO_4)_3$$

- 16. Por oxidación do ión bromuro con ión permanganato no medio ácido, obtense bromo (Br<sub>2</sub>) e o sal de manganeso(II):
  - a) Escribe a reacción iónica e axústaa polo método do ión-electrón.
  - b) Calcula cantos gramos de permanganato de potasio poden ser reducidos por 250 cm<sup>3</sup> dunha disolución de bromuro de potasio de concentración 0,1 mol/dm³, a sal de manganeso(II)

(P.A.U. set. 06)

**Rta.:** a) 10 Br<sup>-</sup> + 2 MnO<sub>4</sub> + 16 H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  5 Br<sub>2</sub> + 2 Mn<sup>2+</sup> + 8 H<sub>2</sub>O; b) m = 0.79 g KMnO<sub>4</sub>.

Cifras significativas: 2

Concentración de bromuro de potasio  $[KBr] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ Volume de disolución de bromuro de potasio  $V = 250 \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ dm}^3$ Masa molar do permanganato de potasio  $M(KMnO_4) = 158 \text{ g/mol}$ 

## Incógnitas

Masa de KMnO<sub>4</sub> que se pode reducir  $m(\text{KMnO}_4)$ 

#### Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $2 Br^- \rightarrow Br_2 + 2 e^-$ Redución:  $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ 

Multiplicando a primeira por 5, a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada:

$$10 \text{ Br}^-(aq) + 2 \text{ MnO}_4(aq) + 16 \text{ H}^+(aq) \rightarrow 5 \text{ Br}_2(l) + 2 \text{ Mn}^{2+}(aq) + 8 \text{ H}_2O(l)$$

b)

$$m=0,25 \text{ dm}^3 \text{ D} = \frac{0,10 \text{ mol KBr}}{1 \text{ mol dm}^3 \text{ D}} = \frac{1 \text{ mol Br}^-}{1 \text{ mol KBr}} = \frac{2 \text{ mol MnO}_4^-}{10 \text{ Br}^-} = \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ mol MnO}_4^-} = \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0,79 \text{ g KMnO}_4$$

- 17. A reacción de ácido clorhídrico con dióxido de manganeso xera cloruro de manganeso(II), cloro e auga.
  - a) Escribe a reacción molecular redox axustada.
  - b) Que volume de cloro, medido a 0,92 atm e 30 °C, obtense ao reaccionar 150 cm³ de ácido clorhídrico do 35 % e densidade 1,17 g/cm³, coa cantidade necesaria de dióxido de manganeso?

    (P.A.U. xuño 05)

**Rta.:** a) 4 HCl + MnO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  MnCl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O; b)  $V = 11.4 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$ .

Datos Cifras significativas: 3

D(HCl): riqueza r = 35,0%

densidade  $\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$ 

volume  $V_{\rm d} = 150 \; {\rm cm}^3$ 

 $Cl_2(gas)$ : temperatura  $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} = 303 \text{ }^{\circ}\text{K}$ 

presión p = 0.920 atm

Constante dos gases ideais  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 

Masa molar: HCl M(HCl) = 36.5 g/mol

Incógnitas

Volume de  $Cl_2$  que se forma nas condicións indicadas V

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

Ecuacións

De estado dos gases ideais  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 

## Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$ Redución:  $MnO_2 + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$  Reacción iónica axustada

$$2 \operatorname{Cl}^{-} + \operatorname{MnO}_{2} + 4 \operatorname{H}^{+} \longrightarrow \operatorname{Cl}_{2} + \operatorname{Mn}^{2+} + 2 \operatorname{H}_{2} O$$

Sumando 2 Cl<sup>-</sup> a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$4 \text{ HCl(aq)} + \text{MnO}_2(s) \rightarrow \text{MnCl}_2(aq) + \text{Cl}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(l)$$

b) A cantidade de ácido clorhídrico que se consome é:

$$n(\text{HCl}) = 150 \text{ cm}^3 \text{ D} \frac{1,17 \text{ g D}}{1 \text{ cm}^3 \text{ D}} \frac{35,0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g D}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 1,68 \text{ mol HCl}$$

que produce de cloro:

$$n(Cl_2)=1,68 \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{4 \text{ mol HCl}}=0,421 \text{ mol Cl}_2$$

Supoñendo comportamento ideal para o cloro

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0.421 \text{ mol Cl}_2 \cdot 0.082 \text{ 0atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{0.920 \text{ atm}} = 11.4 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$$

- 18. O ácido nítrico concentrado reacciona co cobre para formar nitrato de cobre(II), dióxido de nitróxeno e auga.
  - a) Escribe a reacción axustada.
  - b) Cantos cm³ de HNO₃ do 95 % de pureza e densidade 1,5 g/cm³ necesítanse para que reaccionen totalmente 3,4 gramos de cobre?
  - c) Que volume de NO se formará, medido a 29 °C de temperatura e 748 mmHg de presión? Dato:  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (*P.A.U. set. 04*) **Rta.:** a) 4 HNO<sub>3</sub> + Cu  $\rightarrow$  Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 NO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O; b)  $V_d = 9.5 \text{ cm}^3 \text{ D}$ ; c)  $V = 2.7 \text{ dm}^3 \text{ NO}_2$ .

Cifras significativas: 2

HNO $_3$ : riqueza r=95~% densidade  $\rho=1,5~\mathrm{g/cm^3}$  Masa de cobre  $m=3,4~\mathrm{g}$  Cu Gas: temperatura  $T=29~\%=302~\mathrm{K}$ 

presión p = 748 mmHg = 0,984 atm

Constante dos gases ideais  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ Masa molar: Cobre M(Cu) = 64 g/mol

Ácido nítrico  $M(HNO_3) = 63 \text{ g/mol}$ 

Incógnitas

Volume de disolución de HNO $_3$  necesario para reaccionar co Cu  $V_{\rm d}$  Volume de NO $_2$  que se forma nas condicións indicadas V

Outros símbolos

Cantidade de substancia (número de moles) n

**Ecuacións** 

De estado dos gases ideais  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 

# Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación: Cu  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> Redución: NO<sub>3</sub> + 2 H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

Multiplicando a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada.

$$Cu + 2 NO_3^- + 4 H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2 NO_2 + 2 H_2O$$

Sumando 2 NO<sub>3</sub> a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$4 \text{ HNO}_3(aq) + \text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2(aq) + 2 \text{ NO}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

b)

$$V_{\rm d}$$
=3,4 g Cu $\frac{1,0 \text{ mol Cu}}{64 \text{ g Cu}} \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Cu}} \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \frac{100 \text{ g D HNO}_3}{95 \text{ g HNO}_3} \frac{1,0 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3}{1,5 \text{ g D HNO}_3}$ =9,5 cm<sup>3</sup> D HNO<sub>3</sub>

c)

$$n(\text{NO}_2) = 3,4 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{64 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 0,11 \text{ mol NO}_2$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,11 \text{ mol NO}_2 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 302 \text{ K}}{0,984 \text{ atm}} = 2,7 \text{ dm}^3 \text{ NO}_2$$

## Electrólise

- 1. Durante a electrólise do cloruro de magnesio fundido:
  - a) Cantos gramos de Mg prodúcense cando pasan 8,80·10<sup>3</sup> culombios a través da célula?
  - b) Canto tempo tárdase en depositar 0,500 gramos de Mg cunha corrente de 25,0 amperios?
  - c) Cantos litros de cloro obteranse no punto (b) a unha presión de 1,23 atm e a unha temperatura de 27 °C.
  - d) Escribe os procesos electrolíticos que ocorren no ánodo e no cátodo.

(P.A.U. set. 00)

**Rta.:** a) m = 1,11 g de Mg; b) t = 159 s; c) V = 0,412 dm<sup>3</sup>; d) ánodo:  $2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$ ; cátodo:  $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mg}$ .

Datos Cifras significativas: 3

Carga eléctrica que atravesa a célula (apdo. a)  $Q = 8,80 \cdot 10^3 \text{ C}$ 

Masa de magnesio depositada (apdo. b) m(Mg) = 0,500 g

Intensidade que atravesa a célula (apdo. b) I = 25,0 A

Gas cloro: p = 1,23 atm temperatura T = 27 °C = 300 K

temperatura  $T = 27 \text{ }^{\circ}\text{C} = 300 \text{ K}$ 

Constante dos gases ideais  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

Masa atómica do magnesio M(Mg) = 24,3 g/mol

Incógnitas

Masa de magnesio depositada cando pasan  $8.80 \cdot 10^3$  C m(Mg)

Tempo que se tarda en depositar 0,500 g de magnesio t

Volume de gas cloro desprendido V

Outros símbolos

Cantidade de sustancia (número de moles) n

#### Solución:

a) A reacción no cátodo é:

$$Mg^{2+} + 2 e^{-} \longrightarrow Mg$$
  
 $n(e^{-}) = 8,80 \cdot 10^{3} \text{ C} \cdot 1 \text{ mol } e^{-} / 96500 \text{ C} = 0,0912 \text{ mol } e^{-}$ 

$$m(Mg) = 0.0912 \text{ mol e } \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol e}} \frac{24.3 \text{ g Mg}}{1.00 \text{ mol Mg}} = 1.11 \text{ g Mg}$$

b)

$$n(e) = 0,500 \text{ g Mg} \frac{1,00 \text{ mol Mg}}{24,3 \text{ g Mg}} \frac{2 \text{ mol e}}{1 \text{ mol Mg}} = 0,0412 \text{ mol e}$$

 $t = 0.0412 \text{ mol e} \cdot 96\,500 \text{ C/mol e} / 25.0 \text{ A} = 159 \text{ s}$ 

c) A reacción de electrólise é:

$$MgCl_2 \rightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$$
  
2  $Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$ 

A reacción no ánodo é:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-) = 0.0206 \text{ mol Cl}_2$$

Supoñendo comportamento ideal para o cloro:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,0206 \text{ mol Cl}_2 \cdot 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1,23 \text{ atm}} = 0,412 \text{ dm}^3 = 412 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$$

d) A reacción no ánodo é a de oxidación: A reacción no cátodo é a de redución:

$$2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$$

$$Mg^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Mg$$

- 2. Unha corrente de 5,00 A que circula durante 30 minutos deposita 3,048 gramos de cinc no cátodo.
  - a) Calcula a masa equivalente do cinc.
  - b) Cantos gramos de cobre depositaranse ao pasar 10,00 A durante unha hora?

(P.A.U. xuño 98)

**Rta.:** a)  $m_{eq}(Zn) = 32.7 \text{ g Zn / mol e; b) } m(Cu) = 11.8 \text{ g Cu.}$ 

Datos Cifras significativas: 3

Intensidade de corrente eléctrica I = 5,00 A

Tempo para a masa de cinc depositada  $t = 30,0 \text{ min} = 1,80 \cdot 10^3 \text{ s}$ 

Masa de cinc depositada m(Zn) = 3,048 g Zn

Intensidade de corrente para depositar o cobre I = 10,00 A

Tempo para depositar o cobre  $t' = 1,00 \text{ h} = 3,60 \cdot 10^3 \text{ s}$ 

Faraday (1 mol electróns)  $F = 9.65 \cdot 104 \text{ C}$ 

Masa atómica do cobre M(Cu) = 63.5 g/mol

Incógnitas

Masa equivalente do cinc  $m_{\rm eq}({\rm Zn})$ 

Masa de cobre depositada ao pasar 10,00 A durante unha hora m(Cu)

Outros símbolos

Cantidade de sustancia (número de moles) n

## Solución:

a) A reacción no cátodo é:

$$Zn^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Zn$$

Masa equivalente é a masa depositada por 1 mol de electróns (1 Faraday):

$$n(e) = 5.00 \text{ A} \cdot 1.8 \cdot 10^3 \text{ s} \frac{1 \text{ mol e}}{9.65 \cdot 10^4 \text{ C}} = 0.093 \text{ mol e}$$

$$m_{\rm eq}({\rm Zn}) = 3{,}084 {\rm g Zn} / 0{,}093 {\rm mol e} = 32{,}7 {\rm g Zn} / {\rm mol e}$$

b) No caso do cobre, a reacción no cátodo é:

$$Cu^{2+} + 2 e^{-}$$
 →  $Cu$   
 $n'(e) = 10,00 \text{ A} \cdot 3,6 \cdot 10^{3} \text{ s} \frac{1 \text{ mol e}}{9,65 \cdot 10^{4} \text{ C}} = 0,373 \text{ mol e}$   
 $m(Cu) = 0,373 \text{ mol e} \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}} \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 11,8 \text{ g Cu}$ 

# ♦ CUESTIÓNS

# Reaccións redox

1. Empregando o método do ión electrón axusta a ecuación química que corresponde á seguinte reacción redox:  $I_2(s) + HNO_3(aq) \rightarrow HIO_3(aq) + NO(g) + H_2O(l)$ 

(P.A.U. set. 11)

### Solución:

a) As semirreaccións iónicas son:

Oxidación:  $I_2 + 6 H_2O \longrightarrow 2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^-$ 

Redución:  $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O$ 

Multiplicando a primeira por 3, a segunda por 10 e sumando, obtense a reacción iónica axustada:

$$3 I_2 + 10 NO_3^- + 4 H^+ \rightarrow 6 IO_3^- + 10 NO + 2 H_2O$$

Sumando 6 H<sup>+</sup> a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$3 I_2(s) + 10 HNO_3(aq) \rightarrow 6 HIO_3(aq) + 10 NO(g) + 2 H_2O(l)$$

- 2. Considera o seguinte proceso de oxidación-redución:  $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$ 
  - a) Escribe as semirreaccións de oxidación e redución.
  - b) Indica cal é o oxidante, e cal o redutor.
  - c) Axusta a reacción.

(P.A.U. set. 05)

# Solución:

a) As semirreaccións iónicas, axustadas polo método do ión-electrón son:

Oxidación: Cu  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> Redución: NO $_3$  + 4 H<sup>+</sup> + 3 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  NO + 2 H<sub>2</sub>O

- b) O axente oxidante é o ión nitrato NO₃ porque é o responsable da oxidación (redúcese, gaña os electróns que se perden na oxidación). O axente redutor é o cobre metálico Cu.
- c) Multiplicando a primeira semirreacción por 3, a segunda por 2 e sumando, obtense a reacción iónica axustada:  $3 \text{ Cu} + 2 \text{ NO}_3^- + 8 \text{ H}^+ \longrightarrow 3 \text{ Cu}^{2+} + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$  Sumando 6 NO $_3^-$  a cada lado da ecuación e xuntando os ións de signos opostos obtense a reacción global:

$$3 \text{ Cu(s)} + 8 \text{ HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{ Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{ NO(g)} + 4 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

## Potenciais

1. Xustifica, con axuda das semirreaccións, se o  $O_2(g)$  oxidará ao  $Cl^-(aq)$  a  $Cl_2(g)$  en medio ácido, con formación de auga.

Datos: 
$$E^{\circ}(O_2/H_2O) = +1,23 \text{ V}$$
;  $E^{\circ}(Cl_2/Cl^-) = +1,36 \text{ V}$ .

(P.A.U. xuño 16)

#### Solución:

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

Supoñendo que a reacción que ten lugar é (sen axustar):

$$O_2(g) + Cl^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2O(l)$$

Escríbense as semirreaccións:

O potencial da reacción global sae negativo, por tanto, o proceso non será espontáneo e non se producirá ningunha reacción entre o osíxeno e o ión cloruro.

2. Utilizando os valores dos potenciais de redución estándar seguintes:

 $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}; \ E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V}; \ E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V},$  xustifica cal ou cales das seguintes reaccións produciranse de maneira espontánea:

a)  $Fe^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Fe(s) + Cu^{2+}(aq)$ 

b)  $Cu^{2+}(aq) + Cd(s) \rightarrow Cu(s) + Cd^{2+}(aq)$ 

(P.A.U. set. 15)

## Solución:

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

a) Para a reacción:

$$Fe^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Fe(s) + Cu^{2+}(aq)$$

As semirreaccións son:

 Redución:
  $Fe^{2+} + 2 e^{-}$   $\rightarrow$  Fe
  $E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$  

 Oxidación:
 Cu
  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  $E^{\circ} = -0,34 \text{ V}$ 
 $Fe^{2+} + Cu$   $\rightarrow$  Fe + Cu<sup>2+</sup>  $E^{\circ} = -0,78 \text{ V}$ 

O potencial da reacción global sae negativo, por tanto, o proceso non será espontáneo e non se producirá ningunha reacción entre o ión  $Fe^{2+}$  e o Cu.

b) Para a reacción:

$$Cu^{2+}(aq) + Cd(s) \rightarrow Cu(s) + Cd^{2+}(aq)$$

La s semirreaccións son:

Redución:  $Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$   $E^{\circ} = +0.34 \text{ V}$ Oxidación:  $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2 e^{-}$   $E^{\circ} = +0.40 \text{ V}$ 

$$\overline{\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cd}^{2+} \quad E^{\circ} = +0.74 \text{ V}$$

O potencial da reacción global sae positivo, por tanto, o proceso será espontáneo e producirase a reacción entre o ión Cu²+ e o Cd.

3. O potencial de redución estándar do Au³+/Au é 1,3 V. Indica se a 25 ℃ o ácido clorhídrico reacciona co ouro. Escribe a reacción que tería lugar.

Dato: 
$$E^{\circ}(H^{+}/H_{2}) = 0.00 \text{ V}$$
. (P.A.U. xuño 15)

## Solución:

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot \mathbf{F} \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

Supoñendo que a reacción que ten lugar é (sen axustar):

$$Au(s) + HCl(aq) \rightarrow AuCl_3(aq) + H_2(g)$$

Escríbense as semirreaccións:

Redución:  $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \qquad \rightarrow \text{H}_2 \qquad E^\circ = 0,0 \text{ V} \qquad \Delta G^\circ = -2 \text{ F } E^\circ = 0 \text{ [J]}$  Oxidación:  $\text{Au} \qquad \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3 \text{ e}^- \quad E^\circ = -1,3 \text{ V} \qquad \Delta G^\circ = -3 \text{ F } E^\circ = 3,9 \text{ F [J]}$ 

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs.

Multiplícase a primeira ecuación por 3 e a segunda por 2.

Como

$$\Delta G^{\circ} = -6 \text{ F } E^{\circ}$$

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G}{-6 \text{ F}} = \frac{7.8 \text{ F } [\text{ J}]}{-6 \text{ F}} = -1.3 \text{ V}$$

Coincide coa suma dos potenciais das reaccións:  $E = E_1 +$ 

 $E_2$ 

۰ ٔ

O potencial da reacción global sae negativo, por tanto, o proceso non será espontáneo e non se producirá ningunha reacción entre o ouro e o ácido clorhídrico.

- 4. Indica razoadamente se é verdadeira ou falsa a afirmación seguinte:
  - a) En disolución acuosa, a 25 °C, os ións  $Fe^{3+}$  oxidan aos ións  $I^-$  a  $I_2$  mentres se reducen a  $Fe^{2+}$ . Datos:  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(I_2/I^-) = +0.53 \text{ V}$ . (P.A.U. xuño 13)

#### Solución:

Verdadeira.

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot \mathbf{F} \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

As reaccións que poderían suceder son:

que ao ter un potencial positivo, é espontánea.

Oxídase o ión ioduro e redúcese o ión Fe<sup>3+</sup> a ión Fe<sup>2+</sup>.

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs. Por exemplo, para a redución do ión ferro(III) a ión ferro(III):

$$\begin{array}{lll} {\rm Fe^{3+}} + {\rm e^{-}} & \longrightarrow {\rm Fe^{2+}} & E^{\circ} = +0.77 \; {\rm V} & \Delta G^{\circ} = - \; {\rm F} \; E^{\circ} = -0.77 \; {\rm F} \; [{\rm J}] \\ 2 \; {\rm Fe^{3+}} + 2 \; {\rm e^{-}} & \longrightarrow 2 \; {\rm Fe^{2+}} & \Delta G^{\circ} = 2 \; \Delta G^{\circ} = -1.54 \; {\rm F} \; [{\rm J}] \end{array}$$

Ao multiplicar por 2 queda  $2 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ e}^{-}$ 

Pero a ecuación  $\Delta G = -n$  F E, queda agora  $\Delta G'' = -2$  F  $E^{\circ}'$  (intercámbianse 2 electróns). Despexando  $E^{\circ}'$ 

$$E^{\circ} = \frac{-1.54 \,\mathrm{F[J]}}{-2 \,\mathrm{F[C]}} = 0.77 \,\mathrm{V}$$

5. Deduce, a partir dos potenciais de redución estándar se a seguinte reacción:

$$2 \text{ Fe}^{2+}(aq) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2 \text{ Fe}^{3+}(aq) + 2 \text{ Cl}^-(aq)$$
 terá lugar nese sentido ou no inverso.   
Datos:  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}; \ E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36 \text{ V}.$  (P.A.U. set. 13)

#### Solución:

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

A reacción proposta desdóbrase en dúas semirreaccións:

Oxidación:  $2 \text{ Fe}^{2+} \longrightarrow 2 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ e}^{-} \qquad E^{\circ} = -0,77 \text{ V}$ Redución:  $Cl_2 + 2 \text{ e}^{-} \longrightarrow 2 \text{ Cl}^{-} \qquad E^{\circ} = +1,36 \text{ V}$ Reacción global:  $Cl_2 + 2 \text{ Fe}^{2+} \longrightarrow 2 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ Cl}^{-} \qquad E^{\circ} = +0,59 \text{ V}$ 

Ao ter un potencial positivo, é espontánea.

Ao multiplicar por 2 queda

Oxídase o ión Fe<sup>2+</sup> a ión Fe<sup>3+</sup> e o cloro redúcese a ión cloruro.

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs. Por exemplo, para a redución do ión ferro(III) a ión ferro(III):

Pero a ecuación  $\Delta G = -n$  F E, queda agora  $\Delta G^{\circ} = -2$  F  $E^{\circ}$  (intercámbianse 2 electróns). Despexando  $E^{\circ}$ ;

$$E^{\circ\prime} = \frac{-1.54 \,\mathrm{F[J]}}{-2 \,\mathrm{F[C]}} = 0.77 \,\mathrm{V}$$

- 6. Cos seguintes datos  $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$  e  $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}$ , indica razoadamente:
  - a) As reaccións que se producen nos eléctrodos indicando o ánodo e o cátodo.
  - b) A reacción global e o potencial estándar da pila formada con estes eléctrodos.

(P.A.U. xuño 12)

## Solución:

a) A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Lambda G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

No ánodo ocorre a oxidación: Fe  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  $E^{\circ}$  = 0,44 V No cátodo a redución: Ag<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  Ag  $E^{\circ}$  = 0,80 V

7. Que sucedería se utilizase unha culler de aluminio para axitar unha disolución de nitrato de ferro(II)? Datos:  $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Al^{3+}/Al) = -1.76 \text{ V}$ . (P.A.U. xuño 11)

## Solución:

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

As reaccións que poderían suceder son:

 Redución
  $3 \text{ Fe}^{2+} + 6 \text{ e}^{-}$   $\rightarrow 3 \text{ Fe}$   $E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$  

 Oxidación:
 2 Al  $\rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 6 \text{ e}^{-}$   $E^{\circ} = +1,76 \text{ V}$  

 Reacción global:
  $3 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ Al}$   $\rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ Fe}$   $E^{\circ} = +1,32 \text{ V}$ 

Ao ter un potencial positivo, a reacción é espontánea.

Oxídase o aluminio e redúcese o ión Fe<sup>2+</sup> ata Fe metálico.

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs. Por exemplo, para a redución do ión ferro(II):

Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  Fe  $E^{\circ} = -0.44 \text{ V}$   $\Delta G^{\circ} = -2 \text{ F}$   $E^{\circ} = 0.88 \text{ F}$  [J]  $3 \text{ Fe}^{2+} + 6 \text{ e}^{-}$   $\rightarrow 3 \text{ Fe}$   $\Delta G^{\circ} = 3 \Delta G^{\circ} = 2.64 \text{ F}$  [J]

Pero a ecuación  $\Delta G = -n$  F E, queda agora  $\Delta G^{\circ} = -6$  F  $E^{\circ}$  (intercámbianse 6 electróns). Despexando  $E^{\circ}$ :

$$E^{\circ} = \frac{2,64 \,\mathrm{F[J]}}{-6 \,\mathrm{F[C]}} = -0,44 \,\mathrm{V}$$

- 8. Indica razoadamente o que sucederá se a unha disolución de FeSO<sub>4</sub> engadímoslle:
  - a) Anacos de cinc.

Ao multiplicar por 3 queda

b) Limaduras de cobre.

Datos:  $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}; E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}; E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}.$  (P.A.U. xuño 10)

#### Solución:

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

Poderíase reducir o ión Fe<sup>2+</sup> ata Fe metálico se o potencial da reacción global fose positivo.

a) Para o primeiro caso as reaccións que poderían producirse son:

Ao ter un potencial positivo, a reacción é espontánea.

Neste caso oxídase o cinc e redúcese o ión Fe<sup>2+</sup> ata Fe metálico.

b) No segundo caso as reaccións que poderían producirse son:

Redución  $Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$   $E^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ Oxidación:  $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$   $E^{\circ} = -0.34 \text{ V}$ Reacción global:  $Fe^{2+} + Cu \longrightarrow Cu^{2+} + Fe$   $E^{\circ} = -0.76 \text{ V}$ 

Ao ter un potencial negativo, , a reacción non é espontánea.

Neste caso non se producirá ningunha reacción.

- 9. Unha disolución acuosa contén ioduro de sodio e cloruro de sodio, Nal e NaCl. Se todas as especies están en condicións estándar e engádese Br<sub>2</sub>(l), razoa:
  - a) Se o bromo oxida os ións I<sup>-</sup>(aq) a I<sub>2</sub>(s)
  - b) Se o bromo oxida aos ións Cl<sup>-</sup>(aq) a Cl<sub>2</sub>(g)

Datos  $E'(I_2/I^-) = +0.53 \text{ V}; E'(Br_2/Br^-) = +1.07 \text{ V}; E'(CI_2/CI^-) = +1.36 \text{ V}.$  (P.A.U. set. 09)

## Solución:

a) O poder oxidante vén dado polo valor do potencial de redución. O bromo é máis oxidante que o iodo pero menos que o cloro.

A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

O proceso entre o bromo(l) e os ións ioduro, pódese descompoñer en dúas semirreaccións:

Como o signo do potencial é positivo, o da enerxía libre de Gibbs será negativo e o proceso será espontáneo.

b) O proceso entre o bromo(l) e os ións cloruro, pódese descompoñer en dúas semirreaccións:

Oxidación:  $\begin{array}{lll} 2 & \text{Cl}^{-}(\text{aq}) & \rightarrow & \text{Cl}_{2}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^{-} & E^{\circ} = -1,36 \text{ V} \\ \text{Redución:} & \text{Br}_{2}(\text{l}) + 2 \text{ e}^{-} & \rightarrow 2 \text{ Br}^{-}(\text{aq}) & E^{\circ} = +1,07 \text{ V} \\ \text{Proceso global:} & \overline{\text{Br}_{2}(\text{l}) + 2 \text{ Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_{2}(\text{aq}) + 2 \text{ Br}^{-}(\text{aq})} & E^{\circ} = -0,29 \text{ V} \\ \end{array}$ 

Como o signo do potencial é negativo, o da enerxía libre de Gibbs será positivo e o proceso non será espontáneo, é dicir, o bromo non oxidará aos ións cloruro.

- 10. Explica razoadamente que sucederá se nunha disolución de sulfato de cobre(II) de concentración 1,0 mol/dm³ introducimos:
  - a) Unha vara de Zn.
  - b) Unha vara de prata

Datos: 
$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}; E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}; E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}.$$
 (P.A.U. set. 07)

## Solución:

a) A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

Os datos dos potenciais de redución pódense combinar para unha oxidación-redución:

da un potencial de reacción positivo, polo que o proceso será espontáneo.

b) Combinando os datos da prata e o cobre:

Oxidación: Cu  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  $E^{\circ}$  = -0,34 V Redución:  $2 \text{ Ag}^{+}$  + 2 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  2 Ag  $E^{\circ}$  = +0,80 V Reacción global  $Cu^{2+}$  + Zn  $\rightarrow$  Cu + Zn<sup>2+</sup>  $E^{\circ}$  = +0,46 V

Vese que o potencial de reacción positivo, para que o proceso sexa espontáneo, corresponde á reacción na que o ión prata se reduce e o cobre metálico se oxida. Por tanto, a oxidación da prata polo ión cobre(II) non é un proceso espontáneo.

- 11. Indica razoadamente se a 25 °C, son verdadeiras ou falsas as afirmacións seguintes:
  - a) O ácido sulfúrico diluído reacciona co cobre e despréndese hidróxeno.

Datos:  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}; E^{\circ}(Cu^{+}/Cu) = +0.52 \text{ V} e E^{\circ}(H^{+}/H_{2}) = 0 \text{ V}.$ 

b) O sodio é moi redutor. e o flúor un poderoso oxidante.

Datos:  $E^{\circ}(Na^{+}/Na) = -2.71 \text{ V e } E^{\circ}(F_{2}/F^{-}) = +2.87 \text{ V}.$  (P.A.U. xuño 06)

## Solución:

a) A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial electroquímico é:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

 $\Delta G$  é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Como  $\Delta G$  e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que o potencial electroquímico sexa positivo: E > 0.

Existen dúas posibilidades para o cobre, a partir dos potenciais que nos dan:

$$Cu^{2+} + 2 e^{-}$$
  $\longrightarrow Cu$   $E^{\circ} = +0.34 \text{ V}$   
 $Cu^{+} + e^{-}$   $\longrightarrow Cu$   $E^{\circ} = +0.52 \text{ V}$ 

Combinando a primeira delas coa de redución do hidróxeno:

$$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \qquad E^\circ = 0.00 \text{ V}$$

O potencial de reacción é negativo, polo que o proceso non será espontáneo.

O outro proceso posible tampouco é espontáneo pola mesma razón.

b) O potencial de redución do sodio é  $E^{\circ}=-2.71$  V. O signo negativo indícanos que o ión sodio non ten ningunha tendencia a reducirse; a tendencia do sodio metálico é a oxidarse (perder electróns), polo que actuará como redutor.

Para poder predicir se é «moi» redutor, deberíase poder comparar o seu potencial cos doutros elementos ou compostos. Relacionando o poder redutor coa tendencia a perder electróns, pódese dicir que o sodio, como todos os metais alcalinos, é un bo redutor.

O flúor ten un potencial,  $E^\circ$  = 2,87 V, que nos indica que ten tendencia a reducirse, polo que actuará como oxidante. Isto está de acordo coa electronegatividade do flúor. Sabendo que o flúor é o elemento máis electronegativo, ou sexa, o que ten máis tendencia a «captar» electróns doutros átomos, dedúcese que tamén será o oxidante máis forte.

# • Pilas

- 1. Tendo en conta os potenciais de redución estándar dos pares  $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Ni^{2+}/Ni) = -0.25 \text{ V}$  e razoando as respostas, indica:
  - a) Cal é a forza electromotriz, en condicións estándar, da pila que se podería construír?
  - b) Escribe a notación da pila e as reaccións que teñen lugar.

(P.A.U. set. 11)

**Rta.:** a)  $E^{\circ} = +1,05 \text{ V}$ ; b) Ni | Ni<sup>2+</sup> Ag<sup>+</sup> Ag.

#### Solución:

A suma da:

A forza electromotriz pódese calcular como a diferenza de potenciais:

$$E^{\circ} = 0.80 \text{ V} - (-0.25 \text{ V}) = 1.05 \text{ V}$$

As reaccións que ocorren nos eléctrodos son:

Cátodo (redución):  $2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ Ag}$   $E^\circ = 0.80 \text{ V}$ Ánodo (oxidación):  $Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2 \text{ e}^ E^\circ = +0.25 \text{ V}$ Reacción global:  $2 \text{ Ag}^+ + \text{Ni} \longrightarrow Ni^{2+} + 2 \text{ Ag}$   $E^\circ = +1.05 \text{ V}$ 

que, ao ter un potencial positivo, é espontánea.

Oxídase o níquel ata ión níquel(II) e redúcese o ión prata ata prata metálica.

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs.

Isto pódese comprobar calculando a enerxía libre de Gibbs para o proceso.

Para a prata:  $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$   $E^{\circ} = 0.80 \text{ V}$   $\Delta G_{1} = -1 \cdot \text{F} \cdot E^{\circ} = -0.80 \text{ F} [J]$ Para o níquel:  $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$   $E^{\circ} = -0.25 \text{ V}$   $\Delta G_{2} = -2 \cdot \text{F} \cdot E^{\circ} = 0.50 \text{ F} [J]$ 

Para obter a reacción global hai que multiplicar a primeira ecuación por 2, a segunda por -1.

Na ecuación  $\Delta G = -z$  F E, agora z = 2, porque se intercambian 2 electróns. Despexando  $E^{\circ}$ , queda:

$$E^{\circ'} = \frac{-2,10 \,\mathrm{F[J]}}{-2 \,\mathrm{F[C]}} = 1,05 \,\mathrm{V}$$

A notación da pila é: ánodo(oxidación) i cátodo(redución)

$$Ni \mid Ni^{2+} : Ag^+ \mid Ag$$

2. Escribe as reaccións que teñen lugar no ánodo e no cátodo (indicando o tipo de proceso que ocorre) e calcula a forza electromotriz da seguinte pila:

$$Cd(s) \mid Cd^{2+}(aq, 1 \text{ mol/dm}^3) \mid Ag^{+}(aq, 1 \text{ mol/dm}^3) \mid Ag(s)$$
  
Datos:  $E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V}; E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}.$  (P.A.U. xuño 07)

## Solución:

A suma da:

Cátodo (redución):  $2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ Ag}$   $E^\circ = 0,80 \text{ V}$  Ánodo (oxidación):  $Cd \longrightarrow Cd^{2^+} + 2 \text{ e}^ E^\circ = 0,40 \text{ V}$  Reacción global:  $2 \text{ Ag}^+ + Cd \longrightarrow Cd^{2^+} + 2 \text{ Ag}$   $E^\circ = 1,20 \text{ V}$ 

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs.

Isto pódese comprobar calculando a enerxía libre de Gibbs para o proceso.

Para a prata:  $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$   $E^{\circ} = 0.80 \text{ V}$   $\Delta G_{1}^{\circ} = -1 \cdot \text{F} \cdot E^{\circ} = -0.80 \text{ F} [J]$ Para o cadmio:  $Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd$   $E^{\circ} = -0.40 \text{ V}$   $\Delta G_{2}^{\circ} = -2 \cdot \text{F} \cdot E^{\circ} = 0.80 \text{ F} [J]$ 

Para obter a reacción global hai que multiplicar a primeira ecuación por 2 e a segunda por -1.

Na ecuación  $\Delta G = -z$  F E, agora z = 2, porque se intercambian 2 electróns. Despexando  $E^{\circ}$ , queda:

$$E^{\circ} = \frac{-2,40 \,\mathrm{F[J]}}{-2 \,\mathrm{F[C]}} = 1,20 \,\mathrm{V}$$

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

(P.A.U. set. 04)

## Solución:

a)	Cátodo (redución):	$Au^{3+} + 3e^{}$	$\rightarrow$ Au	$E^{\circ} = 1,42 \text{ V}$
	Ánodo (oxidación):	Al	$\rightarrow$ Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	$E^{\circ} = 0.25 \text{ V}$
b, c)	Reacción global:	$Au^{3+} + Al$	$\rightarrow$ Al <sup>3+</sup> + Au	$E^{\circ} = 3,09 \text{ V}$

d) A notación da pila é: ánodo(oxidación) i cátodo(redución)

Al | Al
$$^{3+}$$
(aq) | Au $^{3+}$ (aq) | Au

# **♦ LABORATORIO**

# Pilas

1. A 25 °C e empregando un eléctrodo de prata e outro de cinc, disolucións de Zn²+(de concentración 1,0 mol/dm³) e Ag⁺(de concentración 1,0 mol/dm³) e unha disolución de KNO₃ de concentración 2,0 mol/dm³ como ponte salina, constrúese no laboratorio a seguinte pila:

$$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \stackrel{\cdot}{\cdot} Ag^{+}(aq) \mid Ag(s).$$

- a) Escribe as semirreaccións que ocorren en cada eléctrodo e a ecuación da reacción iónica global, calculando tamén a forza electromotriz da pila.
- b) Fai un debuxo-esquema detallado da pila, indica o ánodo e cátodo, e o sentido no que circulan os electróns, así como os ións da ponte salina.

Datos:  $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}$ .

(P.A.U. xuño 14, set. 13, set. 09)

**Rta.:** a)  $E^{\circ} = 1,56 \text{ V}.$ 

## Solución:

a) Nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de cinc e outro de prata en condicións estándar, a reacción que terá lugar é a oxidación da prata e a redución do ión cinc.

Redución:  $2 \text{ Ag}^+(\text{ac}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ Ag(s)} \qquad E^\circ = 0,80 \text{ V} \qquad \text{(Cátodo +)}$ Oxidación:  $\underline{Zn(s)} \longrightarrow \underline{Zn^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{ e}^-} \qquad E^\circ = 0,76 \text{ V} \qquad \text{(Ánodo -)}$ 

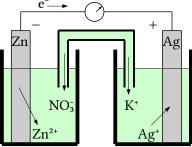
Reacción global:  $2 \text{ Ag}^+(\text{ac}) + Z \text{n(s)} \rightarrow 2 \text{ Ag(s)} + Z \text{n}^{2+}(\text{ac}) \quad E^\circ = 1,56 \text{ V}$ 

O criterio para indicar se unha reacción é espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A reacción é espontánea porque a relación entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial de reacción é:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (1.56) < 0$$

b) Material: Dous vasos de precipitados de 100 cm³, un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas. Reactivos: láminas de cinc e prata puídas, disolucións de nitrato de cinc, de concentración 1 mol/dm³, e nitrato de prata, de concentración 1 mol/dm³. Disolución de nitrato de potasio para a ponte salina.

A montaxe da pila no laboratorio consistiría en dous recipientes, por exemplo dous vasos de precipitados, conectados por unha ponte salina. Un recipiente contería unha solución de nitrato de cinc e un eléctrodo de cinc metálico, mentres que o outro contería unha solución de nitrato de prata e un eléctrodo de prata metálico.



Os dous eléctrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir a f.e.m. da pila. O sentido de circulación dos electróns será desde o polo negativo (ánodo Zn) cara ao polo positivo (cátodo Ag) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.

2. Indica o material e reactivos necesarios e como procedería para construír no laboratorio unha pila con eléctrodos de cinc e cobre. Fai o debuxo correspondente e indica as reaccións que se producen, así como o sentido de circulación dos electróns.

Datos:  $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}; E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}.$  (P.A.U. set. 12, set. 11, set. 08, xuño 08)

**Rta.:**  $E^{\circ} = 1,10 \text{ V}.$ 

## Solución:

a) Nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de cinc e outro de cobre en condicións estándar, a reacción que terá lugar é a oxidación do cinc e a redución do ión cobre(II).

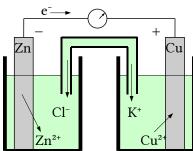
Oxidación: Zn(s)  $\rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2 e^ E^\circ = +0.34 \text{ V}$  (Ánodo –) Redución:  $Cu^{2+}(ac) + 2 e^ \rightarrow 2 Cu(s)$   $E^\circ = +0.76 \text{ V}$  (Cátodo +)

Reacción global:  $Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$   $E^{\circ} = +1,10 \text{ V}$ 

O criterio para indicar se unha reacción é espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A reacción é espontánea porque a relación entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial de reacción é:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (+1,10) < 0$$

b) Material: Dous vasos de precipitados de 100 cm³, un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas. Reactivos: láminas de aluminio e cobre puídas, disolucións de cloruro de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³ e cloruro de cinc de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro de potasio para a ponte salina. A montaxe da pila no laboratorio consistiría en dous recipientes, por exemplo dous vasos de precipitados, conectados por unha ponte salina. Un recipiente contería unha solución de cloruro de cobre(II) e un eléctrodo de cobre metálico, mentres que o outro contería unha solución de cloruro de cinc e un eléctrodo de cinc metálico.



- 3. Constrúese unha pila cos elementos  $Cu^{2+}/Cu$  e  $Al^{3+}/Al$ , dos que os potenciais estándar de redución son  $E^{\circ} = +0.34 \text{ V e } -1.66 \text{ V}$ , respectivamente.
  - a) Escribe as reaccións que teñen lugar en cada un dos eléctrodos e a reacción global da pila.
  - b) Fai un esquema desta pila, indicando todos os elementos necesarios para o seu funcionamento. En que sentido circulan os electróns?

(P.A.U. set. 10)

**Rta.:**  $E^{\circ} = 2,00 \text{ V}.$ 

## Solución:

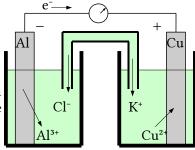
a) Nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de aluminio e outro de cobre en condicións estándar, a reacción que terá lugar é a oxidación do aluminio e a redución do ión cobre(II).

Oxidación: 2 Al(s)  $\to$  2 Al<sup>3+</sup>(ac) + 6 e<sup>-</sup>  $E^{\circ}$  = +1,66 V (Ánodo -) Redución:  $\to$  3 Cu(s)  $\to$  2 Cu(s)  $\to$  2 Cu(adod +) Reacción global: 3 Cu<sup>2+</sup>(ac) + 2 Al(s)  $\to$  3 Cu(s) + 2 Al<sup>3+</sup>(ac)  $\to$  2 Cu(s) + 2 Al<sup>3+</sup>(ac)  $\to$  2 Cu(adod +)  $\to$  3 Cu

O criterio para indicar se unha reacción é espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A reacción é espontánea porque a relación entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial de reacción é:

$$\Delta G = -z F E = - \cdot F \cdot (+2,00) < 0$$

b) Material: Dous vasos de precipitados de 100 cm³, un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas. Reactivos: láminas de aluminio e cobre puídas, disolucións de cloruro de aluminio de concentración 1 mol/dm³ e cloruro de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro de potasio para a ponte salina. A montaxe da pila no laboratorio consistiría en dous recipientes, por exemplo dous vasos de precipitados, conectados por unha ponte salina. Un recipiente contería unha solución de cloruro de aluminio e un eléctrodo de aluminio metálico, mentres que o outro contería unha solución de cloruro de cobre(II) e un eléctrodo de ouro metálico.



Os dous eléctrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir a f.e.m. da pila. O sentido de circulación dos electróns será desde o polo negativo (ánodo Al) cara ao polo positivo (cátodo Cu) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.

- 4. Describe a pila ou cela galvánica formada por un eléctrodo de cobre mergullado nunha disolución de sulfato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³; e un eléctrodo de prata mergullado nunha disolución de nitrato de prata de concentración 1 mol/dm³. Indica:
  - a) A reacción que se produce en cada eléctrodo e a reacción total, indicando o cátodo e o ánodo.
  - b) O sentido do fluxo de electróns polo circuíto externo.
  - c) E° da pila.
  - d) A especie que se oxida e a que se reduce, así como os axentes oxidante e redutor.

Datos: 
$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}$$
;  $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}$ .

(P.A.U. set. 06)

**Rta.:** c)  $E^{\circ} = 0.46 \text{ V}.$ 

## Solución:

a, c, d) Nunha pila galvánica formada por un eléctrodo de prata e outro de cobre en condicións estándar, a reacción que terá lugar é a oxidación do cobre e a redución do ión prata.

Oxidación: Cu(s)  $\rightarrow$  Cu²+(ac) + 2 e<sup>-</sup>  $E^{\circ}$  = -0,34 V (Ánodo -) Redución:  $2 \text{ Ag}^{+}$ (ac) + 2 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  2 Ag(s)  $E^{\circ}$  = +0,80 V (Cátodo +) Reacción global: Cu(s) + 2 Ag<sup>+</sup>(ac)  $\rightarrow$  Cu²+(ac) + 2 Ag(s)  $E^{\circ}$  = +0,46 V

O criterio para indicar se unha reacción é espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A reacción é espontánea porque a relación entre a enerxía libre de Gibbs e o potencial de reacción é:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (+0.46) < 0$$

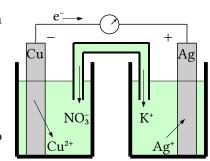
O axente oxidante é o ión prata Ag<sup>+</sup> e o axente redutor, o cobre Cu.

b) Material: Dous vasos de precipitados de 100 cm³, un tubo de vidro en forma de U, un voltímetro de corrente continua, cables e pinzas metálicas.

Reactivos: láminas de aluminio e cobre puídas, disolucións de nitrato de prata de concentración 1 mol/dm³ e nitrato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de nitrato de potasio para a ponte salina.

A montaxe da pila no laboratorio consistiría en dous recipientes, por exemplo dous vasos de precipitados, conectados por unha ponte salina. Un recipiente contería unha solución de nitrato de prata e un eléctrodo de prata metálica, mentres que o outro contería unha solución de nitrato de cobre(II) e un eléctrodo de cobre metálico.

Os dous eléctrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir a f.e.m. da pila.



O sentido de circulación dos electróns será desde o polo negativo (ánodo Cu) cara ao polo positivo (cátodo Ag) mentres que os ións fluirán pola ponte salina para manter a neutralidade eléctrica.

5. Debuxa un esquema dunha cuba ou cela electrolítica cun exemplo práctico. Indica os seus elementos constitutivos explicando a función que desempeña cada elemento no proceso electrolítico.

(P.A.U. xuño 04)

# ACLARACIÓNS

Os datos dos enunciados dos problemas non adoitan ter un número adecuado de cifras significativas. Por iso supuxen que os datos teñen un número de cifras significativas razoables, case sempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en certos casos, con ampla marxe de incerteza. Así que cando tomo un dato como  $V=1\,{\rm dm^3}$  e reescríboo como:

Cifras significativas: 3

 $V = 1,00 \text{ dm}^3$ 

o que quero indicar é que supoño que o dato orixinal ten tres cifras significativas (non que as teña en realidade) para poder realizar os cálculos cunha marxe de incerteza máis pequena que a que tería se o tomase tal como o dan. (1 dm³ ten unha soa cifra significativa, e unha incerteza relativa do ¡100 %! Como as incertezas acumúlanse ao longo do cálculo, a incerteza final sería inadmisible. Entón, para que realizar os cálculos? Abondaría cunha estimación).

Cuestións e problemas das <u>probas de avaliación do Bacharelato para o acceso á Universidade</u> (A.B.A.U. e P.A.U.) en Galiza.

Respostas e composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.

Algúns cálculos fixéronse cunha folla de cálculo de LibreOffice ou OpenOffice do mesmo autor.

Algunhas ecuacións e as fórmulas orgánicas construíronse coa extensión CLC09 de Charles Lalanne-Cassou.

A tradución ao/desde o galego realizouse coa axuda de traducindote, de Óscar Hermida López.

Procurouse seguir as <u>recomendacións</u> do Centro Español de Metrología (CEM)

Consultouse o chat de BING e y empregáronse algunhas respostas nas cuestións.

# Sumario

<u>OXIDACIÓN REDUCIÓN</u>	
PROBLEMAS	1
<u>Estequiometría redox</u>	
<u>Electrólise</u>	
<u>CUESTIÓNS</u>	18
Reaccións redox	
<u>Potenciais</u>	
<u>Pilas</u>	
LABORATORIO	
<u>Pilas</u>	27
Índice de probas P.A.U.	
1998	
1. (xuño)	
2000	
2. (set.)	
2004	
1. (xuño)	
2. (set.)	15, 26
2005	
1. (xuño)	14
2. (set.)	18
2006	
1. (xuño)	24
2. (set.)	13, 28
2007	
1. (xuño)	26
2. (set.)	24
2008	
1. (xuño)	13, 27
2. (set.)	12, 27
2009	
1. (xuño)	11
2. (set.)	23, 27
2010	
1. (xuño)	10, 22
2. (set.)	9, 28
2011	
1. (xuño)	9, 22
2. (set.)	18, 25, 27
2012	
1. (xuño)	
2. (set.)	27
2013	
1. (xuño)	
2. (set.)	6, 21, 27
2014	
1. (xuño)	5, 27
2. (set.)	-
2015	
1. (xuño)	
2. (set.)	•
2016	
1. (xuño)	
	,