## Reacciones de transferencia de electrones

#### **PRESENTACIÓN**

- Las reacciones de tipo oxidación-reducción están presentes en nuestra vida cotidiana, no solo en diversos procesos de nuestro entorno, al vivir en un planeta con una atmósfera oxidante, sino que además son las que sustentan complicados procesos bioquímicos que hacen funcionar los organismos vivos como auténticas obras de ingeniería. Asimismo cuentan con numerosas aplicaciones: antioxidantes, procesos de revelado, sistemas de calefacción, pilas y baterías...
- Los fenómenos de óxido-reducción han sido introducidos en cursos anteriores (4.º ESO y 1.º de Bachillerato) de forma general. Se puede destacar aquí la asignación de números de oxidación y el paso de la ecuación iónica a la molecular como conceptos sobre los que hacer más hincapié.
- La segunda parte del tema, la electroquímica, estudia la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa.
- Los alumnos encuentran dificultades a la hora de diferenciar la terminología y el funcionamiento de una pila galvánica y una cuba electrolítica, por lo que es imprescindible que aprendan a realizar esquemas-dibujos de ambos dispositivos, poniendo de manifiesto sus diferencias.

#### **OBJETIVOS**

- Definir y comprender la evolución del concepto de oxidación-reducción, desde el de Lavoisier hasta el electrónico actual.
- Entender el concepto de número de oxidación, así como su variación en los procesos redox.
- Comprender que todo proceso de oxidación va asociado a uno de reducción, y viceversa.
- Saber ajustar reacciones redox por el método del ion-electrón en medio ácido-neutro y en medio básico.
- Conocer el fundamento de las valoraciones redox.
- Conocer la estructura y funcionamiento de una pila galvánica y, en concreto, la pila Daniell.
- Comprender los conceptos de potencial y potencial normal de una pila, asimilando los de potencial de electrodo y de electrodo de referencia.
- Manejar correctamente las tablas de potenciales normales de reducción para predecir la espontaneidad de un proceso redox.
- Entender el funcionamiento de una cuba electrolítica y saber aplicar las leyes de Faraday.
- Comparar la pila galvánica (proceso redox espontáneo que genera energía eléctrica) con la cuba electrolítica (se requiere energía eléctrica para producir reacción redox no espontánea).
- Conocer aplicaciones industriales de estos procesos (pilas, baterías, acumuladores, metalurgia...).

#### CONTENIDOS

#### Conceptos

- Oxidación y reducción. Concepto de oxidación-reducción, evolución histórica. Variación del número de oxidación.
- Ajuste de reacciones redox por el método del ion-electrón.
   Medio ácido, neutro, básico. Dismutación.
- Estequiometría de las reacciones redox y valoraciones redox.
- Pilas voltaicas. Montaje y funcionamiento de la pila Daniell.
   Potenciales estándar de electrodo. Serie de potenciales estándar de reducción. Poder oxidante y reductor. Potencial estándar de una pila. Espontaneidad de las reacciones redox. Tipos de pilas.
   Pila de combustible.
- Electrolisis. Electrolisis del agua, del cloruro de sodio fundido y en disolución y del sulfato de cobre en disolución. Aspectos cuantitativos de la electrolisis. Leyes de Faraday.
- Aplicaciones industriales de la electrolisis. Producción de elementos químicos altamente reactivos y de compuestos de importancia industrial. Purificación de metales. Métodos de afino electrolítico. Recubrimientos metálicos.
- Problemas medioambientales en el reciclado de pilas.
- Corrosión de metales. Prevención. Protección contra la corrosión.

#### Procedimientos, destrezas y habilidades

- Asignación de los números de oxidación de los elementos químicos en distintos compuestos.
- Reconocimiento de la especie oxidante y reductora de un par redox.
- Ajuste de reacciones redox por el método del ion-electrón en medio ácido, neutro y básico, diferenciando claramente semirreacciones de oxidación y reducción.
- Deducción de la ecuación molecular a partir de la iónica y resolución de problemas estequiométricos.
- Realización de esquemas de pilas galvánicas con cátodo, ánodo y procesos que tienen lugar, y notación simbólica.
- Predicción de espontaneidad de un proceso calculando potencial estándar, E<sup>0</sup><sub>nia</sub>, con potenciales de reducción.
- Realización de esquemas de cubas electrolíticas, diferenciando cátodo, ánodo y procesos que tienen lugar en cada uno de ellos, comparándolos con la pila galvánica.
- Resolución de problemas numéricos de electrolisis, aplicando las leyes de Faraday.

#### **Actitudes**

- Adquisición de una mentalidad multidisciplinar que conecte la biología y la química en el estudio de las reacciones redox en los organismos vivos.
- Valoración de la importancia de las reacciones redox en sus aplicaciones industriales, tales como pilas comerciales y recubrimientos electrolíticos (dorados, niquelados, cromados).
- Concienciación respecto a las consecuencias medioambientales del uso cotidiano de pilas (de botón, baterías).

#### **EDUCACIÓN EN VALORES**

#### 1. Educación para el consumidor

Se puede utilizar el tema para crear conciencia de buenos hábitos alimenticios. El consumo de fruta y verdura, fuente de antioxidantes naturales, protege el organismo de agresiones externas como los radicales libres. De esta manera se previenen el envejecimiento y las enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer o el cáncer. También se puede hacer referencia a la prevención del tabaquismo, ya que la combustión de un cigarrillo es también una reacción de oxidación.

#### 2. Educación ambiental

Reflexionar con los alumnos sobre los efectos nocivos de desechar las pilas y baterías directamente al medio ambiente, ya que en muchas ocasiones se incorporan metales pesados a la cadena trófica. Concienciación del depósito de pilas y baterías en los puntos limpios.

#### **CRITERIOS DE EVALUACIÓN**

- Identificar las reacciones de oxidación-reducción como reacciones de transferencia de electrones.
- 2. Asignar correctamente el número de oxidación a cada elemento.
- 3. Reconocer el carácter oxidante y reductor de ciertas sustancias, identificando especie oxidante y reductora en un par redox.
- 4. Ajustar reacciones redox por el método del ion-electrón en medio ácido-neutro y en medio básico.
- 5. Escribir la ecuación molecular a partir de la iónica.
- 6. Saber explicar el procedimiento de las valoraciones redox y sus aplicaciones.
- 7. Explicar el funcionamiento de una pila, diferenciando ánodo, cátodo y procesos que tienen lugar, y utilizar la notación simplificada.
- 8. Deducir poder oxidante o reductor de un par redox en función de la posición en la serie electroquímica.
- 9. Predecir la posible espontaneidad de un proceso, calculando  $E_{\text{pila}}^0$ .
- 10. Explicar la electrolisis, diferenciando ánodo, cátodo y los procesos que tienen lugar.
- 11. Resolver problemas numéricos basados en la electrolisis aplicando las leyes de Faraday.
- 12. Confrontar pila galvánica y cuba electrolítica, en términos de espontaneidad y transformaciones energéticas.
- 13. Explicar algunas aplicaciones industriales de los procesos redox (pilas, baterías, acumuladores, metalurgia...).

 Justifica razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones. En la reacción:

2 AgNO
$$_3$$
 (ac) + Fe (s)  $\rightarrow$  Fe (NO $_3$ ) $_2$  (ac) + 2 Ag (s)

- a) Los cationes Ag+ actúan como reductores.
- b) Los aniones actúan como oxidantes.
- c) El Fe (s) es el oxidante.
- d) El Fe (s) se ha oxidado a  $Fe^{2+}$ .
- e) Los cationes Ag+ se han reducido a Ag (s).

#### (Canarias, 2006)

Asignamos los números de oxidación a las especies que sufren cambios:

$$^{+1}$$
  $^{0}$   $^{+2}$   $^{0}$   $^{0}$   $^{0}$  Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ac) + 2 Ag (s)

Según esto:

- a) Falsa. Ag<sup>+</sup> → Ag<sup>0</sup>, la plata disminuye su número de oxidación; por tanto, está sufriendo una reducción y será la especie oxidante.
- Falsa. Según vemos en la reacción, los iones nitrato no modifican su estado de oxidación.
- c) Falsa. Fe  $\rightarrow$  Fe<sup>+2</sup>, el hierro aumenta su número de oxidación, se oxida y será la especie reductora.
- d) Verdadera. Tal v como hemos visto en c).
- e) Verdadera. Tal y como hemos visto en a).
- a) Definir el concepto de número de oxidación (también llamado estado de oxidación) de un átomo en un compuesto.
  - b) Calcular el número de oxidación de cada elemento en los compuestos: LiAlH<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>.

(Extremadura, 2007)

- a) Número o índice de oxidación es la carga que tendría un átomo en un compuesto si este estuviese constituido por iones.
- b) En el LiAlH₄.

El Li, al ser un alcalino, tendrá n.º ox. +1.

El H presenta n.º ox. -1. Su aportación a la molécula será:

$$4 \cdot (-1) = -4$$
.

Como la molécula LiAl $H_4$  es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

n.° ox. (AI) + n.° ox. (Li) + n.° ox. (H) 
$$\cdot$$
 4 = 0  $\rightarrow$  n.° ox. (AI) + (+1) + (-1)  $\cdot$  4 = 0  $\rightarrow$  n.° ox. (AI) = +3

En el Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>.

El Na, al ser un alcalino, tendrá n.º ox. +1. Su aportación a la molécula será:  $2 \cdot (+1) = +2$ .

El O presenta n.º ox. -2. Su aportación a la molécula será:  $2 \cdot (-2) = -4$ .

Como la molécula Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub> es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

- Ajustar las siguientes reacciones e indicar en cada caso
   las semirreacciones redox y cuáles son los agentes oxidantes y reductores.
  - a)  $K_2Cr_2O_7 + HI + HCIO_4 \rightarrow Cr(CIO_4)_3 + KCIO_4 + I_2 + H_2O_4$
  - b)  $KIO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

(Canarias, 2007)

a) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + HI + HClO<sub>4</sub> 
$$\rightarrow$$
 Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + KClO<sub>4</sub> + I<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

S. oxidación: 
$$(2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-) \cdot 3$$
;  $I^-$ : agente reductor.

S. reducción: 
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O};$$
  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ : agente oxidante.

Ecuación iónica:

6 l^+ + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2+</sup> + 14 H<sup>+</sup> 
$$ightarrow$$
 3 l<sub>2</sub> + 2 Cr<sup>3+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O

Ecuación molecular:

$$\mathrm{K_2Cr_2O_7} + 6\ \mathrm{HI} + 8\ \mathrm{HClO_4} \rightarrow 2\ \mathrm{Cr(ClO_4)_3} + 2\ \mathrm{KClO_4} + 3\ \mathrm{I_2} + 7\ \mathrm{H_2O}$$

b) K I  $O_3$  + K I + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  I<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Estamos ante una dismutación.

S. oxidación:  $(2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-) \cdot 5$ ;  $I^-$ : agente reductor.

S. reducción: 
$$2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow I_2 + 6 H_2 O$$
;  $IO_3^-$ : agente oxidante.

Ecuación iónica:

$$10 I^{-} + 2 IO_{3}^{-} + 12 H^{+} \rightarrow 5 I_{2} + I_{2} + 6 H_{2}O$$

Ecuación molecular:

$$2 \text{ KIO}_3 + 10 \text{ KI} + 6 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \rightarrow 6 \text{ I}_2 + 6 \text{ K}_2 \text{SO}_4 + 6 \text{ H}_2 \text{O}$$

4. Dada la siguiente reacción:

$$KIO_3 + AI + HCI \leftrightarrows I_2 + AICI_3 + KCI + H_2O$$

- a) Deducir, razonando la respuesta, qué sustancia se oxida y cuál se reduce.
- b) ¿Cuál es la sustancia oxidante y cuál la reductora?
- Escribir y ajustar las semirreacciones de oxidación-reducción, y ajustar la reacción global.

(Canarias, 2005)

$$^{+5}$$
  $^{0}$  K I  $\mathrm{O_3}$  + AI + HCI  $\rightarrow$  I  $_2$  + AI CI  $_3$  + KCI + H2O

- a), b) y c)
  - S. oxidación: (Al  $\to$  Al³+ + 3 e^-)  $\cdot$  10. Se oxida el aluminio y será el agente reductor.
  - S. reducción: (2  $IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow I_2 + 6 H_2 O) \cdot 3$ . Se reduce  $IO_3^-$  y será el agente oxidante.

Ecuación iónica:

$$10~\text{Al} + 6~\text{IO}_3^- + 36~\text{H}^+ \rightarrow 10~\text{Al}^{3+} + 3~\text{I}_2 + 18~\text{H}_2\text{O}$$

Ecuación molecular:

$$6 \text{ KIO}_3 + 10 \text{ Al} + 36 \text{ HCI} \leftrightarrows 3 \text{ I}_2 + 10 \text{ AlCI}_3 + 6 \text{ KCI} + 18 \text{ H}_2\text{O}$$

- 5. En disolución ácida el clorato potásico (KCIO<sub>3</sub>) oxida al cloruro de hierro (II) a cloruro de hierro (III), quedando él reducido a cloruro potásico y agua. Ajuste la reacción por el método del ion-electrón y calcule el número de electrones transferidos.
  - (R. Murcia, 2005)

$$^{+5}$$
  $^{+2}$   $^{+3-1}$   $^{$ 

- S. oxidación:  $(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1 e^{-}) \cdot 6$
- S. reducción:  $CIO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow CI^- + 3 H_2O$

Ecuación iónica:

$$\text{CIO}_3^- + 6 \; \text{Fe}^{2+} + 6 \; \text{H}^+ \rightarrow 6 \; \text{Fe}^{3+} + \text{CI}^- + 3 \; \text{H}_2\text{O}$$

Ecuación molecular:

$$KCIO_3 + 6 FeCl_2 + 6 HCI \rightarrow 6 FeCl_3 + KCI + 3 H_2O$$

Vemos que se transfieren seis electrones.

- 6. Se sabe que el ion permanganato oxida el hierro (II) a hierro (III), en presencia de ácido sulfúrico, reduciéndose él a Mn (II).
  - a) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción y la ecuación iónica global.
  - b) ¿Qué volumen de permanganato de potasio 0,02 M se requiere para oxidar 40 mL de disolución 0,1 M de sulfato de hierro (II) en disolución de ácido sulfúrico?

(C. Madrid, 2007)

a) S. oxidación: 
$$(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1 e^{-}) \cdot 5$$
  
S. reducción:  $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$   
Ecuación iónica: 
$$5 Fe^{2+} + MnO_4^- + 8 H^+ \rightarrow 5 Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4 H_2O$$

b) Utilizando factores de conversión:

$$\begin{split} V \left( \text{MnO}_{4}^{-} \right) &= 40 \text{ mL disot. Fe}^{2+} \frac{0.1 \text{ mol-Fe}^{2+}}{1 \cdot 10^{3} \text{ mL disot. Fe}^{2+}} \cdot \\ \cdot \frac{1 \text{ mol-MnO}_{4}^{-}}{5 \text{ mol-Fe}^{2+}} \cdot \frac{1 \cdot 10^{3} \text{ mL disol. MnO}_{4}^{-}}{0.02 \text{ mol-MnO}_{4}^{-}} &= 40 \text{ mL disol. MnO}_{4}^{-} \end{split}$$

7. El sulfato de cobre, CuSO<sub>4</sub>, se utilizó hace años como aditivo en piscinas para la eliminación de las algas.

Este compuesto se puede preparar tratando el cobre metálico con ácido sulfúrico en caliente, según la reacción (no ajustada):

$$Cu(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CuSO_4(ac) + SO_2(g) + H_2O(I)$$

- a) Ajuste la reacción en forma molecular.
- b) Calcule los mL de ácido sulfúrico de densidad 1,98 g/mL y riqueza 95 % (en peso) necesarios para reaccionar con 10 g de cobre metálico.

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

(C. Valenciana, 2006)

a) 
$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O_4$$

S. oxidación:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^{-}$ 

S. reducción:  $SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow SO_2 + 2 H_2O$ 

Ecuación iónica:

$$\mathrm{Cu} + \mathrm{SO_4^{2-}} + 4~\mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{SO_2} + 2~\mathrm{H_2O}$$

Ecuación molecular:

$$Cu(s) + 2 H_2SO_4(ac) \rightarrow CuSO_4(ac) + SO_2(g) + 2 H_2O(I)$$

b) En primer lugar calculamos los moles que se corresponden con 10 g de Cu:

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{10 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} = 0.16 \text{ mol Cu}$$

Teniendo en cuenta que la masa molecular del ácido sulfúrico es 98 g/mol, utilizamos factores de conversión:

$$\begin{split} V(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0.16 \text{ mol-Cu} \cdot \frac{2 \text{ mol-H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol-Cu}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol-H}_2\text{SO}_4} \cdot \\ &\cdot \frac{100 \text{ g impuro}}{98 \text{ g puro}} \cdot \frac{1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4}{1.98 \text{ g impuro}} = 16,67 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \end{split}$$

8. Dada la siguiente reacción redox:

$$Cu + HNO_3 \leftrightarrows Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

- a) Ajústela por el método del ion-electrón.
- b) Calcule el volumen de NO, medido en condiciones normales, que se obtiene cuando reaccionan 7,5 g de Cu con 1 litro de disolución 0,2 M de HNO<sub>3</sub>.

Masa atómica: Cu = 63,5.

(Andalucía, 2006)

a) Cu + HNO<sub>3</sub> 
$$\rightarrow$$
 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + NO + H<sub>2</sub>O  
S. oxidación: (Cu  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>) · 3  
S. reducción: (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 4 H<sup>+</sup> + 3 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  NO + 2 H<sub>2</sub>O) · 2  
Ecuación iónica:

3 Cu + 2 NO $_3^-$  + 8 H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  3 Cu<sup>2+</sup> + 2 NO + 4 H<sub>2</sub>O Ecuación molecular:

$$3 \text{ Cu} + 8 \text{ HNO}_3 \leftrightarrows 3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$$

b) En primer lugar calculamos los moles de Cu y de HNO<sub>3</sub> para ver cuál de los dos reactivos está en exceso.

$$n = \frac{m}{M} \to n = \frac{7,5 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol}} = 0,118 \text{ mol Cu}$$

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow n = M \cdot V(L) = 0,2 \text{ M} \cdot 1 \text{ L} = 0,2 \text{ mol HNO}_3$$

Vemos cuántos moles de  ${\rm HNO_3}$  se necesitan para reaccionar con los 0,118 mol de  ${\rm Cu:}$ 

$$n(\text{HNO}_3) = 0.118 \text{ mol Cu} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol Cu}} = 0.31 \text{ mol HNO}_3$$

Vemos que el HNO<sub>3</sub> está en defecto, y el cobre, en exceso. Por tanto, usaremos los 0,2 mol de HNO<sub>3</sub> para realizar los cálculos con factores de conversión:

$$V(\text{NO}) = 0.2 \, \underline{\text{mol-HNO}_3} \cdot \frac{2 \, \underline{\text{mol-NO}}}{8 \, \underline{\text{mol-HNO}_3}} \cdot \frac{22.4 \, \underline{\text{L}}}{1 \, \underline{\text{mol-NO}}} = 1.12 \, \underline{\text{L}} \, \underline{\text{NO}}$$

- En la valoración de 25,0 mL de una disolución de oxalato de sodio, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se han gastado 15,0 mL de permanganato de potasio, KMnO<sub>4</sub>, 0,120 M.
  - a) Ajuste la reacción por el método ion-electrón sabiendo que el permanganato se reduce a iones Mn<sup>+2</sup> y el oxalato se oxida a CO<sub>2</sub>.
  - b) Calcule la molaridad de la disolución de oxalato.

(Aragón, 2005)

a) 
$$Na_2C_2O_4 + KMnO_4 \rightarrow CO_2 + Mn$$

S. oxidación: 
$$(C_2O_4^{2-} \rightarrow 2 CO_2 + 2 e^-) \cdot 5$$

S. reducción: (MnO $_4^-$  + 8 H $^+$  + 5 e $^ \rightarrow$  Mn $^{2+}$  + 4 H $_2$ O)  $\cdot$  2

Ecuación iónica:

$$5~{\rm C_2O_4^{2-}} + 2~{\rm MnO_4^-} + 16~{\rm H^+} \rightarrow 10~{\rm CO_2} + 2~{\rm Mn^{2+}} + 8~{\rm H_2O}$$

Ecuación molecular:

$$\begin{array}{c} 5\;\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\;\text{KMnO}_4 + 8\;\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \\ \rightarrow 10\;\text{CO}_2 + 2\;\text{MnSO}_4 + 5\;\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\;\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

b) En primer lugar calculamos los moles de permanganato potásico.

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow$$

$$\rightarrow n = M \cdot V(L) = 0.12 \text{ M} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4$$

A través de factores de conversión calculamos los moles de oxalato de sodio:

$$\begin{split} n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 1.8 \cdot 10^{-3} \ \text{mol kMnO}_4 \cdot \frac{5 \ \text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \ \text{mol kMnO}_4} = \\ &= 4.5 \cdot 10^{-3} \ \text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{split}$$

Como han reaccionado 25 mL de disolución, calculamos la molaridad de la disolución de oxalato:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow M = \frac{4,5 \cdot 10^3 \,\text{mol}}{25 \cdot 10^{-3} \,\text{L}} = 0,18 \,\text{M}$$

- 10. Se dispone de una pila, formada por un electrodo de cinc y otro de plata sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones, Zn<sup>2+</sup> y Ag<sup>+</sup>. Razone la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
  - a) La plata es el cátodo, y el cinc, el ánodo.
  - b) El potencial de la pila es 0,04 V.
  - c) En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.

Datos: 
$$E^0$$
 (Zn<sup>2+</sup>/Zn)=  $-$  0.76 V;  $E^0$  (Ag<sup>+</sup>/Ag) = 0.80 V.

(Andalucía, 2007)

a) Verdadera. Para que la reacción sea espontánea el potencial del cátodo ha de ser mayor que el del ánodo. Se cumple:

$$E^{0}(Ag^{+}/Ag) > E^{0}(Zn^{2+}/Zn)$$

b) Falso.

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \rightarrow E_{\text{pila}}^0 = 0.8 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.56 \text{ V}$$

c) Falso. En el ánodo se produce la oxidación del reductor.

- 11. Disponemos de Zn metálico, Cu metálico y disoluciones 1 M de nitrato de cinc y 1 M de nitrato de cobre (I). Explica cuál o cuáles de las sustancias anteriores se podrían utilizar y escribe las semirreacciones redox correspondientes para que:
  - a) Los iones Fe<sup>3+</sup> de una disolución se reduzcan a iones Fe<sup>2+</sup>.
  - b) Los iones Fe<sup>3+</sup> de una disolución se reduzcan a iones Fe<sup>2+</sup> y estos se reduzcan a Fe metálico.

```
Potenciales de reducción estándar: E^0 (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0,77 V; E^0 (Fe<sup>2+</sup>/Fe) = -0,44 V; E^0 (Zn<sup>2+</sup>/Zn) = -0,76 V; E^0 (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0,34 V.
```

#### (País Vasco, 2006)

- a) Si el Fe³+ se reduce actuaría como cátodo de una hipotética pila, y para ello su potencial ha de ser mayor que la especie que se oxida. Vemos que:  $E^0$  (Fe³+/Fe²+) >  $E^0$  (Zn²+/Zn) y  $E^0$  (Fe³+/Fe²+) >  $E^0$  (Cu²+/Cu). Se puede usar tanto el electrodo de cobre como el de cinc. Las semirreacciones serían:
  - S. oxidación: Zn → Zn<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>
     S. oxidación: Cu → Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>
     S. reducción: Fe<sup>3+</sup> + 1 e<sup>-</sup> → Fe<sup>2+</sup>

S. reducción:  $Fe^{3+} + 1e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ 

- b) En este caso, además de la condición anterior se tiene que cumplir que el potencial  $E^0$  (Fe<sup>2+</sup>/Fe) sea mayor que el del cinc o el del cobre. Aquí solo se cumple:  $E^0$  (Fe<sup>2+</sup>/Fe)  $> E^0$  (Zn<sup>2+</sup>/Zn). Solo se puede usar el electrodo
  - de cinc. Las semirreacciones serán: • S. oxidación:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$
  - S. reducción:  $Fe^{3+} + 1e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ S. reducción:  $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$
- 12. a) Concepto electrónico de oxidación y de reducción.
  - b) Calcular el estado de oxidación o número de oxidación de cada elemento en los compuestos Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

#### (Extremadura, 2006)

- a) Una reacción de oxidación-reducción es aquella en la que se produce una transferencia de electrones.
  - Oxidación: proceso en el que una sustancia (reductor) pierde electrones, aumentando su número de oxidación.
  - Reducción: proceso en el que una sustancia (oxidante) gana electrones, disminuyendo su número de oxidación.

b) En el  $Na_2S_2O_3$ .

El Na, al ser un alcalino, tendrá n.º ox. +1. Su aportación a la molécula será:  $2 \cdot (+1) = +2$ .

El O presenta n.º ox. -2. Su aportación a la molécula será:  $3 \cdot (-2) = -6$ .

Como la molécula  $Na_2S_2O_3$  es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

En el Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

El Ca, al ser un alcalinotérreo, tendrá n.º ox. +2.

El O presenta n.º ox. -2. Su aportación a la molécula será:

$$8 \cdot (-2) = -16.$$

Como la molécula Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

#### 13. Dada la reacción:

$$Cu~(s) + HNO_3~(ac) \rightarrow Cu(NO_3)_2~(ac) + NO~(g) + H_2O~(I)$$

- a) Indica los estados de oxidación de todos los átomos en cada una de las moléculas de la reacción y cuáles son los que se oxidan y los que se reducen. Escribe, utilizando el método del ion-electrón, las semirreacciones iónicas.
- b) Escribe la reacción global ajustada y calcula la cantidad máxima de nitrato de cobre que se podría obtener por reacción de  $100~\rm cm^3$  de disolución 3 M de ácido nítrico sobre  $10~\rm g$  de cobre. Datos: H = 1; N = 14; O = 16; Cu = 63,5.

#### (País Vasco, 2006)

0 +1+5-2 +2+5-2 +2-2 +1 -2  
a) Cu + H N O<sub>3</sub> 
$$\rightarrow$$
 Cu(N O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + N O + H<sub>2</sub> O

S. oxidación:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ 

S. reducción:  $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$ 

b) S. oxidación: (Cu  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>) · 3

S. reducción:  $(NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O) \cdot 2$ 

Ecuación iónica:

$$3 \text{ Cu} + 2 \text{ NO}_3^- + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ Cu}^{2+} + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$$

Ecuación molecular:

$$3 \text{ Cu} + 8 \text{ HNO}_3 \leftrightarrows 3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$$

En primer lugar calculamos los moles de Cu y de HNO<sub>3</sub> para ver cuál de los dos reactivos está en exceso:

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{10 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} = 0.16 \text{ mol Cu}$$

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow n = M \cdot V(L) = 3 \text{ M} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,3 \text{ mol HNO}_3$$

Vemos cuántos moles de  ${\rm HNO_3}$  se necesitan para reaccionar con los 0,118 moles de  ${\rm Cu}$ .

$$n(\text{HNO}_3) = 0.16 \text{ mol Cu} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol Cu}} = 0.42 \text{ mol HNO}_3$$

Vemos que el  $HNO_3$  está en defecto, y el cobre, en exceso. Por tanto, usaremos los 0,3 mol de  $HNO_3$  para realizar los cálculos con factores de conversión, teniendo en cuenta que la masa molecular del nitrato de cobre (II) es 187,5 g/mol:

$$\begin{split} m & \left( \text{Cu(NO}_3)_2 \right) = 0.2 \text{ mol-HNO}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol Cu(NO}_3)_2}{8 \text{ mol-HNO}_3} \\ & \cdot \frac{187.5 \text{ g Cu(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2} = 21.1 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \end{split}$$

#### 14. Considere la reacción redox:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$$

- a) ¿Qué especie es el oxidante y a qué se reduce? ¿Pierde o gana electrones?
- b) ¿Qué especie es el reductor y a qué se oxida? ¿Pierde o gana electrones?
- c) Ajuste por el método del ion-electrón la reacción molecular entre FeSO<sub>4</sub> y K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en presencia de ácido sulfúrico, para dar Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, entre otras sustancias.

#### (C. Madrid, 2002)

$$\overset{+6}{\text{Cr}_2} \, \text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 \text{O}$$

- a) La especie oxidante será aquella que se reduzca disminuyendo su número de oxidación y ganando electrones. Esta especie es el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , que se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$ .
- b) La especie reductora será aquella que se oxide aumentando su número de oxidación y perdiendo electrones.
   Esta especie es el Fe<sup>2+</sup>, que se oxida a Fe<sup>3+</sup>.
- c) S. oxidación: (Fe<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup> + 1 e<sup>-</sup>)  $\cdot$  6 S. reducción: Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14 H<sup>+</sup> + 6 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  2 Cr<sup>3+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O

Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$K_2Cr_2O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2SO_4 \rightarrow$$
  
 $\rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3 Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7 H_2O_4$ 

15. Teniendo en cuenta la siguiente reacción global, en medio ácido y sin ajustar:

$$\mathrm{K_2Cr_2O_7} + \mathrm{HI} \rightarrow \mathrm{KI} + \mathrm{CrI_3} + \mathrm{I_2} + \mathrm{H_2O}$$

- a) Indique los estados de oxidación de todos los átomos en cada una de las moléculas de la reacción.
- b) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global.

(C. Madrid, 2004)

a) 
$$K_2 Cr_2 O_7 + H I \rightarrow K I + Cr I_3 + I_2 + H_2 O$$

b) S. oxidación:  $(2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-) \cdot 3$ 

S. reducción: 
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14~\text{H}^+ + 6~\text{e}^- \rightarrow 2~\text{Cr}^{3+} + 7~\text{H}_2\text{O}$$
 Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$\textrm{K}_{\textrm{2}}\textrm{Cr}_{\textrm{2}}\textrm{O}_{\textrm{7}} + \, \textrm{14 HI} \rightarrow \textrm{2 KI} + \textrm{2 CrI}_{\textrm{3}} + \textrm{3 I}_{\textrm{2}} + \textrm{7 H}_{\textrm{2}}\textrm{O}$$

- 16. Cuando el I2 reacciona con gas hidrógeno se transforma en yoduro de hidrógeno:
  - a) Escriba el proceso que tiene lugar, estableciendo las correspondientes semirreacciones redox.
  - b) Identifique, razonando la respuesta, la especie oxidante y la especie reductora.
  - c) ¿Cuántos electrones se transfieren para obtener un mol de yoduro de hidrógeno según el proceso redox indicado? Razone la respuesta.

(Andalucía, 2007)

a) 
$$I_2 + H_2 \rightarrow H \ I$$
  
S. oxidación:  $H_2 \rightarrow 2 \ H^+ + 2 \ e^-$   
S. reducción:  $I_2 + 2 \ e^- \rightarrow 2 \ I^-$   
R. global:  $I_2 + H_2 \rightarrow 2 \ HI$ 

- b) I<sub>2</sub> se reduce y será la especie oxidante. H<sub>2</sub> se oxida y será la especie reductora.
- c) Vemos que para 2 moles de HI se intercambian 2 moles de electrones, luego para obtener 1 mol de yoduro de hidrógeno se transfiere 1 mol de electrones.

#### 17. Dada la reacción de oxidación-reducción:

$$K_2Cr_2O_7 + FeCl_2 \leftrightarrows Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

- a) Indica los estados de oxidación de todos los elementos en cada una de las especies químicas de la reacción.
- Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción en medio ácido.
- c) Escribe la reacción global ajustada.
- d) Identifica, justificando brevemente la respuesta, el agente oxidante y el reductor.

#### (Aragón, 2006)

a) 
$$K_2 Cr_2 O_7 + Fe Cl_2 \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

b) S. oxidación: (Fe<sup>2+</sup> 
$$\rightarrow$$
 Fe<sup>3+</sup> + 1 e<sup>-</sup>)  $\cdot$  6  
S. reducción: Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup> + 14 H<sup>+</sup> + 6 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  2 Cr<sup>3+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O

c) Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$\mathsf{K_2Cr_2O_7} + 6\;\mathsf{FeCl_2} + 14\;\mathsf{HCl} \rightarrow 6\;\mathsf{FeCl_3} + 2\;\mathsf{CrCl_3} + 7\;\mathsf{H_2O} + 2\;\mathsf{KCl}$$

d) El  $Cr_2O_7^{2-}$  se reduce, por lo que será el agente oxidante. El  $Fe^{2+}$  se oxida y será el agente reductor.

#### 18. Dada la reacción de oxidación-reducción:

$${\rm SO_3^{2-} + MnO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+}}$$

- a) Indique los estados de oxidación de todos los elementos en cada uno de los iones de la reacción.
- b) Nombre todos los iones.
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción en medio ácido.
- d) Escriba la reacción iónica ajustada.

#### (C. Madrid, 2005)

a) 
$${}^{+4}_{}^{-2}_{}^{} + {}^{+7}_{}^{-2}_{}^{} \rightarrow {}^{+6}_{}^{-2}_{}^{} + {}^{+6}_{}^{-2}_{}^{}$$

- b)  $SO_3^{2-}$ : ion sulfito;  $MnO_4^-$ : ion permanganato;  $SO_4^{2-}$ : ion sulfato;  $Mn^{2+}$ : ion manganeso (II).
- c) S. oxidación:  $\mathrm{SO_3^{2-}} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{SO_4^{2-}} + 2 \mathrm{~H^+} + 2 \mathrm{~e^-}$

S. reducción: 
$$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$$

d) S. oxidación: (SO $_3^{2-}$  + H $_2$ O  $\rightarrow$  SO $_4^{2-}$  + 2 H $^+$  + 2 e $^-$ )  $\cdot$  5

S. reducción: (MnO
$$_4^-$$
 + 8 H $^+$  + 5 e $^ \rightarrow$  Mn $^{2+}$  + 4 H $_2$ 0)  $\cdot$  2

Ecuación iónica:

$$5~\text{SO}_3^{2-} + 2~\text{MnO}_4^- + 6~\text{H}^+ \rightarrow 5~\text{SO}_4^{2-} + 2~\text{Mn}^{2+} + 3~\text{H}_2\text{O}$$

- 19. El permanganato de potasio, en medio ácido, es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno a azufre pasando el permanganato a ion manganeso (II).
  - a) Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón, indicando la especie que se oxida y la que se reduce.
  - b) Suponiendo que el ácido empleado es el ácido sulfúrico, complete la reacción que tiene lugar.

(Castilla y León, 2007)

$$^{+7}$$
  $^{-2}$   $^{0}$ 

a) S. oxidación:  $(S^{2-} \rightarrow S + 2 e^{-}) \cdot 5$ 

S. reducción: 
$$(MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O) \cdot 2$$

Ecuación iónica:

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

b) Suponiendo que el medio ácido lo aporta el ácido sulfúrico, la ecuación molecular será:

$$2 \text{ KMnO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{S} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{ S} + 2 \text{ MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

20. Escribir y ajustar las semirreacciones iónicas y la relación global de la siguiente ecuación que tiene lugar en medio ácido:

$$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

(Extremadura, 2005)

$$\overset{-1}{\mathsf{K}}\overset{+7}{\mathsf{I}} + \mathsf{H}_2\mathsf{SO}_4 + \mathsf{KMnO}_4 \overset{+7}{\to} \overset{0}{\mathsf{I}}_2 + \mathsf{MnSO}_4 + \mathsf{K}_2\mathsf{SO}_4 + \mathsf{H}_2\mathsf{O}$$

S. oxidación:  $(2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-) \cdot 5$ 

S. reducción:  $(MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O) \cdot 2$ 

Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$10 \text{ KI} + 8 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ KMnO}_4 \rightarrow 5 \text{ I}_2 + 2 \text{ MnSO}_4 + 6 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

21. Ajuste iónica y molecularmente por el método del ion-electrón la reacción del permanganato potásico (KMnO<sub>4</sub>) con ácido clorhídrico para dar, entre otras especies, cloruro de manganeso (II) y cloro.

(R. Murcia, 2005)

$$^{+7}$$
  $^{-1}$   $^{+2}$   $^{0}$ 

S. oxidación:  $(2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-) \cdot 5$ 

S. reducción:  $(MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O) \cdot 2$ 

Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$2 \text{ KMnO}_4 + 16 \text{ HCI} \rightarrow 2 \text{ MnCl}_2 + 5 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ KCI} + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

- 22. El bromuro de potasio reacciona con el ácido sulfúrico concentrado para dar sulfato de potasio, bromo libre, dióxido de azufre y agua. Conteste a las siguientes preguntas:
  - a) Formule y ajuste las semirreacciones iónicas redox y la reacción neta molecular.
  - b) ¿Cuántos cm³ de bromo se producirán al hacer reaccionar 20 g de bromuro de potasio con ácido sulfúrico en exceso? Datos: Br = 80, K = 39; d (Br<sub>2</sub>) = 2,8 g · cm<sup>-3</sup>.
  - (C. Madrid, 2003)

$$^{-1}$$
  $^{+6}$   $^{+6}$   $^{+4$ 

a) S. oxidación:  $2 \text{ Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{ e}^-$ 

S. reducción: 
$$SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow SO_2 + 2 H_2O$$

Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$2 \text{ KBr} + 2 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{O}$$

b) En primer lugar calculamos los moles que se corresponden con 20 g de bromuro de potasio teniendo en cuenta que su masa molecular es 119 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{20 \text{ g}}{119 \text{ g/mol}} = 0,17 \text{ mol KBr}$$

Con la estequiometría de la reacción, aplicando factores de conversión y teniendo en cuenta que la masa molecular del bromo es 160 g/mol:

$$V(Br_2) = 0.17 \text{ mol-KBr} \cdot \frac{1 \text{ mol-Br}_2}{2 \text{ mol-KBr}} \cdot \frac{160 \text{ g.Br}_2}{1 \text{ mol-Br}_2} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Br}_2}{2.8 \text{ g.Br}_2} = 4.8 \text{ cm}^3 \text{ Br}_2$$

23. Dada la siguiente reacción en disolución acuosa:

$$\mathsf{KMnO_4} + \mathsf{KI} + \mathsf{H_2SO_4} \rightarrow \mathsf{I_2} + \mathsf{MnSO_4} + \mathsf{K_2SO_4} + \mathsf{H_2O}$$

- a) Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.
- b) Calcule los litros de disolución 2 M de  $KMnO_4$  necesarios para obtener 1 kg de  $I_2$ . Masa atómica: I=126,9.

(R. Murcia, 2006)

$$\overset{+7}{\mathsf{KMnO_4}} + \overset{-1}{\mathsf{KI}} \overset{-1}{\mathsf{H}_2} \mathsf{SO_4} \overset{0}{\to} \overset{+2}{\mathsf{I}_2} + \mathsf{MnSO_4} + \mathsf{K}_2 \mathsf{SO_4} + \mathsf{H}_2 \mathsf{O}$$

a) S. oxidación:  $(2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-) \cdot 5$ 

S. reducción:  $(MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O) \cdot 2$ Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$KMnO_4 + 10 KI + 8 H_2SO_4 \rightarrow 5 I_2 + 2 MnSO_4 + 6 K_2SO_4 + 8 H_2O_4 + 10 KI + 8 H_2SO_4 + 10 KI + 1$$

b) En primer lugar calculamos los moles que equivalen a  $1\ kg\ de\ l_2$  teniendo en cuenta que su masa molecular es 253,8 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{1000 \text{ g}}{253.8 \text{ g/mol}} = 3,94 \text{ mol l}_2$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción calculamos los moles de permanganato potásico necesarios para obtener esa cantidad de I<sub>2</sub>.

$$n(\text{KMnO}_4) = 3,94 \text{ mol} 1_2 \cdot \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ mol} 1_2} = 1,576 \text{ mol KMnO}_4$$

Sabiendo que la disolución de permanganato potásico es 2 M, el volumen que necesitamos de ella es:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow$$

$$\rightarrow V(L) = \frac{n}{M} = \frac{1,576 \text{ mol}}{2 \text{ M}} = 0,788 \text{ L disol. KMnO}_4 = 788 \text{ mL}$$

- En disolución acuosa, en medio ácido, el permanganato potásico reacciona con peróxido de hidrógeno para dar iones manganeso (II), oxígeno y agua.
  - a) Ajustar la reacción por el método del ion-electrón e indicar quién es el oxidante y quién es el reductor.
  - b) Calcular el número de moles de permanganato potásico necesarios para obtener 2 L de oxígeno medidos en condiciones normales.

(La Rioja, 2005)

$$KMnO_4 + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + O_2 + H_2O_3$$

a) S. oxidación:  $(H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H^+ + 2 e^-) \cdot 5$ ;  $H_2O_2$  es el agente reductor

S. reducción:  $(MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O) \cdot 2$ ;  $MnO_4^-$  es el agente oxidante.

Ecuación iónica:

$$5~{\rm H_2O_2} + 2~{\rm MnO_4^-} + 6~{\rm H^+} \rightarrow 5~{\rm O_2} + 2~{\rm Mn^{2+}} + 8~{\rm H_2O}$$

Ecuación molecular:

$$5~\text{H}_2\text{O}_2 + 2~\text{KMnO}_4 + 6~\text{HCI} \rightarrow 2~\text{MnCI}_2 + 5~\text{O}_2 + 8~\text{H}_2\text{O} + 2~\text{KCI}$$

 b) Teniendo en cuenta que nos encontramos en condiciones normales y la estequiometría de la reacción, utilizamos factores de conversión:

$$n(\text{KMnO}_4) = 2 \text{ Log} \cdot \frac{1 \text{ molo}_2}{22,4 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ molo}_2} =$$

$$= 0.036 \text{ mol KMnO}_4$$

- 25. El estaño metálico reacciona con el ácido nítrico concentrado y forma óxido de estaño (IV), dióxido de nitrógeno y agua.
  - a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
  - b) Calcule el volumen de una disolución de ácido nítrico del 16,0 % en masa y densidad 1,09 g  $\cdot$  mL $^{-1}$  que reaccionará estequiométricamente con 2,00 g de estaño.

Datos: Sn = 118,7; H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0.

(Cataluña, 2007)

a) S. oxidación: Sn + 2  $H_2O \rightarrow SnO_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ 

S. reducción:  $(NO_3^- + 2 H^+ + 1 e^- \rightarrow NO_2 + H_2O) \cdot 4$ 

Ecuación iónica:

$$Sn + 4~NO_3^- + 4~H^+ \rightarrow SnO_2 + 4~NO_2 + 2~H_2O$$

Ecuación molecular:

$$Sn + 4 \ HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 4 \ NO_2 + 2 \ H_2O$$

 b) En primer lugar calculamos los moles que equivalen a 2 g de estaño teniendo en cuenta que su masa atómica es 118,7 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \to n = \frac{2 \text{ g}}{118.7 \text{ g/mol}} = 0.017 \text{ mol Sn}$$

Teniendo en cuenta que la masa molecular del ácido nítrico es 63 g/mol, la estequiometría de la reacción y aplicando factores de conversión:

$$V(\mathrm{HNO_3}) = 0.017~\mathrm{mol\,Sn} \cdot \frac{4~\mathrm{mol\,HNO_3}}{1~\mathrm{mol\,Sn}} \cdot \frac{63~\mathrm{g\,HNO_3~puro}}{1~\mathrm{mol\,HNO_3}} \,.$$

$$\frac{100 \text{ g HNO}_3 \text{ disol.}}{16 \text{ g HNO}_3 \text{ puro}} \cdot \frac{1 \text{ mL disol}}{1,09 \text{ g disol.}} = 24,56 \text{ mL disol. HNO}_3$$

- 26. El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitratos de cinc (II) y de amonio.
  - a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
  - b) Calcule el volumen de ácido nítrico de riqueza del 40 % en peso y densidad 1,25 g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup> necesarios para la disolución de 10 g de cinc.

(Castilla y León, 2005)

$$\stackrel{0}{Z}n + \stackrel{+5}{H} \stackrel{+2}{N} \stackrel{-3}{O_3} \rightarrow \stackrel{Z}{Z}n(NO_3)_2 + \stackrel{-3}{N} \stackrel{+4}{H_4}NO_3$$

a) S. oxidación:  $(Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}) \cdot 4$ 

S. reducción:  $NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \rightarrow NH_4^+ + 3 H_2O$ 

Ecuación iónica:

4 Zn + NO
$$_3^-$$
 + 10 H+  $\rightarrow$  4 Zn<sup>2+</sup> + NH $_4^+$  + 3 H $_2$ O

Ecuación molecular:

$$4 \text{ Zn} + 10 \text{ HNO}_3 \rightarrow 4 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4 \text{NO}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$$

 En primer lugar calculamos los moles que equivalen a 10 g de cinc teniendo en cuenta que su masa atómica es 65 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{10 \text{ g}}{65 \text{ g/mol}} = 0,154 \text{ mol Zn}$$

Teniendo en cuenta que la masa molecular del ácido nítrico es 63 g/mol, la estequiometría de la reacción y aplicando factores de conversión:

$$V(\text{HNO}_3) = 0,154 \text{ mol Zn} \cdot \frac{10 \text{ mol HNO}_3}{4 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3 \text{ puro}}{1 \text{ mol HNO}_3}$$
$$\cdot \frac{100 \text{ g HNO}_3 \text{ disol.}}{40 \text{ g HNO}_3 \text{ puro}} \cdot \frac{1 \text{ mL disol.}}{1,25 \text{ g disol.}} = 48,51 \text{ mL disol. HNO}_3$$

- 27. El bromuro de sodio reacciona con el ácido nítrico (trioxonitrato (V) de hidrógeno) para dar bromo molecular (Br<sub>2</sub>), dióxido de nitrógeno, nitrato de sodio (trioxonitrato (V) de sodio) y agua.
  - a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
  - b) Calcula el volumen de disolución de ácido nítrico 2 molar que debe reaccionar con la cantidad estequiométrica de bromuro de sodio para obtener 20 gramos de bromo.

Dato: masa atómica: Br = 80.

(Castilla-La Mancha, 2005)

$$^{-1}$$
  $^{+5}$   $^{0}$   $^{+4}$   $^{1}$ 

a) S. oxidación:  $2 \text{ Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{ e}^-$ 

S. reducción:  $(NO_3^- + 2 H^+ + 1 e^- \rightarrow NO_2 + H_2O) \cdot 2$ Ecuación iónica:

$$2 Br^{-} + 2 NO_{3}^{-} + 4 H^{+} \rightarrow Br_{2} + 2 NO_{2} + 2 H_{2}O$$

Ecuación molecular:

$$2 \text{ NaBr} + 4 \text{ HNO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ NaNO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

b) En primer lugar calculamos los moles que equivalen a 20 g de Br<sub>2</sub> teniendo en cuenta que su masa molecular es 160 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \to n = \frac{20 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 0,125 \text{ mol Br}_2$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción calculamos los moles de ácido nítrico necesarios para obtener esa cantidad de Br<sub>2</sub>:

$$n(\text{HNO}_3) = 0.125 \text{ mol-Br}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol-HNO}_3}{1 \text{ mol-Br}_2} = 0.5 \text{ mol-HNO}_3$$

Sabiendo que la disolución de ácido nítrico es 2 M, el volumen que necesitaríamos de ella es:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow$$
 
$$\rightarrow V(L) = \frac{n}{M} = \frac{0.5 \text{ mol}}{2 \text{ M}} = 0.250 \text{ L disol. HNO}_3 = 250 \text{ mL}$$

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

$$MnO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KIO_3 + H_2O_4$$

 b) Calcular cuántos gramos de oxidante se necesitan para obtener 200 gramos de iodato potásico KIO<sub>3</sub>.

Datos: 
$$H = 1$$
;  $O = 16$ ;  $S = 32$ ;  $K = 39$ ;  $Mn = 55$ ;  $I = 127$ .

(Cantabria, 2005)

$$^{+4}$$
 MnO $_2$  + K I  $^{-1}$  H2SO $_4$   $\rightarrow$  MnSO $_4$  + K I O $_3$  + H2O

a) S. oxidación:  $I^- + 3 H_2O \rightarrow IO_3^- + 6 H^+ + 6 e^-$ S. reducción:  $(MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O) \cdot 3$ Ecuación iónica:

$$I^- + 3 \text{ MnO}_2 + 6 \text{ H}^+ \rightarrow IO_3^- + 3 \text{ Mn}^{2+} + 3 \text{ H}_2\text{O}$$

Ecuación molecular:

$$3 \text{ MnO}_2 + \text{KI} + 3 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{ MnSO}_4 + \text{KIO}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$$

b) El oxidante es el MnO<sub>2</sub>.

En primer lugar calculamos los moles que corresponden a 200 g de KIO<sub>3</sub> teniendo en cuenta que su masa molecular es 214 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{200 \text{ g}}{214 \text{ g/mol}} = 0,93 \text{ mol KIO}_3$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, que la masa molecular del MnO<sub>2</sub> es 87 g/mol y aplicando factores de conversión:

$$m(\text{MnO}_2) = 0.93 \text{ mol ktO}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol MnO}_2}{1 \text{ mol ktO}_3} \cdot \frac{87 \text{ g MnO}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} = 242,73 \text{ g MnO}_2$$

29. Una muestra que contiene sulfuro de calcio, CaS, se trata con ácido nítrico concentrado hasta reacción completa, según:

$$CaS + HNO_3 \leftrightarrows NO + SO_2 + Ca(NO_3)_2 + H_2O$$

- a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.
- b) Sabiendo que al tratar 35 g de la muestra con exceso de ácido se obtienen 20,3 L de NO, medidos a 30 °C y 780 mm de Hg, calcule la riqueza en CaS de la muestra.

Datos: R = 0.082 atm · L · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>; Ca = 40; S = 32.

(Andalucía, 2007)

$$\text{CaS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_2 + \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$$

a) S. oxidación:  $S^{2-}+2$   $H_2O \rightarrow SO_2+4$   $H^++6$   $e^-$  S. reducción:  $(NO_3^-+4$   $H^++3$   $e^-\rightarrow NO+2$   $H_2O)\cdot 2$  Ecuación iónica:

$$S^{2-} + 2 NO_3^- + 4 H^+ \rightarrow SO_2 + 2 NO + 2 H_2O_3^-$$

Ecuación molecular:

$$CaS + 4 HNO_3 \rightarrow 2 NO + SO_2 + Ca(NO_3)_2 + 2 H_2O$$

b) En primer lugar calculamos los moles de NO que equivalen a los 20,3 L formados a través de la ecuación de los gases ideales.

$$P = 780 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,03 \text{ atm}$$

$$T = 30 + 273 = 303 \text{ K}$$

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

$$\rightarrow n(NO) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,03 \text{ atm} \cdot 20,3 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 303 \text{ K}} = 0,84 \text{ mol NO}$$

A partir de la estequiometría de la reacción, los factores de conversión adecuados y sabiendo que la masa molecular del CaS es 72 g/mol, calculamos la masa de CaS que se necesita para producir esos moles de NO:

$$m(CaS) = 0.84 \text{ mol-NO} \cdot \frac{1 \text{ mol-CaS}}{2 \text{ mol-NO}} \cdot \frac{72 \text{ g CaS}}{1 \text{ mol-CaS}} = 30,24 \text{ g CaS}$$

Como se han utilizado 35 g de CaS, la riqueza de la muestra será:

Riqueza = 
$$\frac{\text{masa pura}}{\text{masa impura}} \cdot 100 \rightarrow \text{Riqueza} = \frac{30,24 \,\text{g}}{35 \,\text{g}} \cdot 100 = 86,4 \,\%$$

- 30. En una muestra de 100 g existen CaS y otros componentes inertes. Al tratar esa muestra con HNO<sub>3</sub> 1,5 M hasta reacción completa se obtienen 20,3 litros de NO a 780 mm Hg y 25 °C.
  - a) Ajuste la ecuación mediante el método del ion-electrón.
  - b) Calcule la masa de CaS contenido en la muestra sabiendo que además del óxido de nitrógeno (II) se forman sulfato de calcio y agua.

Datos: masas atómicas: S=32; Ca=40; N=14; O=16; H=1; R=0,082 atm  $\cdot$  L  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>  $\cdot$  K<sup>-1</sup>.

(Cantabria, 2007)

$$\overset{-2}{\text{CaS}} + \overset{+5}{\text{HNO}_3} \rightarrow \overset{+2}{\text{NO}} + \overset{+6}{\text{CaSO}_4} + \overset{+6}{\text{H}_2\text{O}}$$

a) S. oxidación:  $(S^{2-} + 4 H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^-) \cdot 3$ S. reducción:  $(NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O) \cdot 8$ Ecuación iónica:

$$3 S^{2-} + 8 NO_3^- + 8 H^+ \rightarrow 3 SO_4^{2-} + 8 NO + 4 H_2O$$

Ecuación molecular:

$$3 \text{ CaS} + 8 \text{ HNO}_3 \rightarrow 8 \text{ NO} + 3 \text{ CaSO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$$

b) En primer lugar calculamos los moles de NO que equivalen a 20,3 L formados con la ecuación de los gases ideales.

$$P = 780 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,03 \text{ atm}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

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

$$\rightarrow n(\text{NO}) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,03 \text{ atm} \cdot 20,3 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot L}{\text{mol} \cdot K} \cdot 298 \text{ K}} = 0,85 \text{ mol NO}$$

A partir de la estequiometría de la reacción, los factores de conversión adecuados y sabiendo que la masa molecular del CaS es 72 g/mol, calculamos la masa de CaS que se necesita para producir esos moles de NO y que será la contenida en la muestra:

$$m(CaS) = 0.85 \text{ mol-MO} \cdot \frac{3 \text{ mol-CaS}}{8 \text{ mol-MO}} \cdot \frac{72 \text{ g CaS}}{1 \text{ mol-CaS}} = 23 \text{ g CaS}$$

- 31. Para determinar la concentración de una disolución de sulfato de hierro (II) se valoran 50 mL de la misma con una disolución de permanganato de potasio de concentración 1 M en medio ácido. Como consecuencia del proceso redox el hierro pasa a Fe<sup>3+</sup> y el manganeso a Mn<sup>2+</sup>.
  - a) Escriba y ajuste la reacción que se produce durante la valoración.
  - b) Identifique el elemento que se oxida y el que se reduce.
  - c) Sabiendo que se han consumido 22 mL de la disolución de permanganato de potasio, determine la concentración del sulfato de hierro (II).

(Aragón, 2007)

$$\begin{picture}(20,10) \put(0,0){\line(1,0){10}} \put(0,$$

a) S. oxidación:  $(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1 e^{-}) \cdot 5$ 

S. reducción:  $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ 

Ecuación iónica:

$$5 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 5 \text{ Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$$

Ecuación molecular:

- b) Se oxida  $Fe^{2+}$  y se reduce el ion permanganato,  $MnO_4^-$ .
- En primer lugar calculamos los moles contenidos en 22 mL de disolución 1 M.

$$M = \frac{n}{V(L)} \to n = M \cdot V(L) \to$$

$$\rightarrow n = 1 \text{ M} \cdot 22 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,022 \text{ mol KMnO}_4$$

Por estequiometría calculamos los moles de sulfato de hierro (II) que reaccionarían con ellos:

$$n(\text{FeSO}_4) = 0,022 \text{ mol KMnO}_4 \cdot \frac{10 \text{ mol FeSO}_4}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 0,11 \text{ mol FeSO}_4$$

Por último calculamos la molaridad de los 50 mL de disolución de sulfato de hierro (II):

$$M = \frac{n}{V(1)} \rightarrow M = \frac{0.11 \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ J}} = 2.2 \text{ M}$$

32. Una reacción frecuente en la valoración de exceso de dicromato potásico presente en una disolución es la siguiente:

 $\label{eq:K2Cr2O7} \begin{array}{l} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \to \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Se pide:} \end{array}$  Se pide:

- a) Ajustar la ecuación anterior aplicando el método del ion-electrón, señalando cuáles son las semirreacciones de oxidación y de reducción.
- b) Un volumen de 10 mL de esa disolución de dicromato reacciona con 20 mL de una disolución de sulfato de hierro (II) que contiene 5 g de sal por litro de disolución. Calcular la concentración molar de una disolución de dicromato potásico.

Datos: masas atómicas: Cr = 52; K = 39,1; O = 16; H = 1; S = 32; Fe = 55,8.

(Cantabria, 2007)

$$^{+6}$$
  $_{+2}$   $_{+2}$   $_{+3}$   $_{+3}$   $_{+3}$   $_{+3}$   $_{+2}$   $_{+2}$   $_{-2$ 

a) S. oxidación: (2 Fe<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  2 Fe<sup>3+</sup> + 2 e<sup>-</sup>) · 3 S. reducción: Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14 H<sup>+</sup> + 6 e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  2 Cr<sup>3+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O

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

Ecuación molecular:

Ecuación iónica:

$$\begin{aligned} & \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{ FeSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \\ & \rightarrow 3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O} \end{aligned}$$

b) En primer lugar calculamos la molaridad de una disolución de FeSO<sub>4</sub>, 5 g/L, teniendo en cuenta que la masa molecular del FeSO<sub>4</sub> es 151,8 g/mol.

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{5 \text{ g FeSO}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{151.8 \text{ g FeSO}_4} = 0,0329 \text{ M}$$

Calculamos los moles presentes en 20 mL de esta disolución:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow n = M \cdot V(L) \rightarrow$$
 
$$\rightarrow n = 0,0329 \text{ M} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 6,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol FeSO}_4$$

Por estequiometría calculamos los moles de dicromato potásico que reaccionarían con ellos:

$$n(K_2Cr_2O_7) = 6,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol FeSO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{6 \text{ mol FeSO}_4} = 1,097 \cdot 10^{-4} \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

Por último calculamos la molaridad de los 10 mL de disolución de dicromato potásico:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow M = \frac{1,097 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,011 \text{ M}$$

33. Si 18 mL de una disolución 0,15 molar de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> reaccionan exactamente con un volumen V de disolución 0,9 molar de FeSO<sub>4</sub>, de acuerdo con la reacción:

$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

- a) Ajuste la reacción molecular aplicando el método del ion-electrón.
- b) Determine el valor del volumen V.
- c) Masa de Fe contenida en ese volumen.

(Cantabria, 2006)

$$^{+6}$$
  $^{+2}$   $^{+3$ 

a) S. oxidación: (2 Fe<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  2 Fe<sup>3+</sup> + 2 e<sup>-</sup>)  $\cdot$  3

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

Ecuación iónica:

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

Ecuación molecular:

$$\begin{split} & \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{ FeSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \\ & \text{3 Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O} \end{split}$$

 b) Calculamos los moles presentes en 18 mL de la disolución 0,15 M de dicromato potásico:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow n = M \cdot V(L) \rightarrow$$

$$\rightarrow n = 0.15 \text{ M} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Por estequiometría calculamos los moles de sulfato de hierro (II) que reaccionarían con ellos:

$$n(\text{FeSO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{6 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol } \text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.0162 \text{ mol FeSO}_4$$

Por último calculamos el volumen de disolución 0,9 M de sulfato de hierro (II):

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow V(L) = \frac{n}{M} \rightarrow$$

$$\rightarrow V(L) = \frac{0,0162 \text{ mol}}{0.9 \text{ M}} = 0,018 \text{ L} \rightarrow 18 \text{ mL FeSO}_4$$

c) En 0,0162 mol de FeSO<sub>4</sub> tendremos 0,0162 mol de Fe. La masa contenida será:

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow m = n \cdot Mm \rightarrow m = 0,0162 \text{ mol} \cdot 55,8 \text{ g/mol} = 0,9 \text{ g}$$

#### 34. Indique:

- a) Por qué se produce corriente eléctrica en una pila galvánica cuando está colocado el puente salino, y en ausencia no hay corriente (comente algún ejemplo).
- b) Qué es el electrodo estándar de hidrógeno.

#### (C. F. Navarra, 2006)

- a) La función del puente salino es mantener la electroneutralidad de la pila mediante el movimiento interno de iones y cerrar el circuito. Si no existiera, un lado de la pila se saturaría de iones positivos y otro de iones negativos y la pila dejaría de funcionar. Deberá ser, por tanto, un medio iónico que evite que las disoluciones se mezclen directamente, permitiendo únicamente el paso de iones.
  - Esto se logra preparando una gelatina con una disolución saturada y caliente de  $KNO_3$  o KCI que se introduce en un tubo en U. Por ejemplo, en la pila Daniell los iones  $CI^-$  del puente salino se mueven hacia el ánodo para compensar el aumento de carga positiva que se genera en él al producirse  $Zn^{2+}$ . Por otro lado, los iones  $K^+$  del puente salino se mueven hacia el cátodo para compensar la pérdida de carga positiva que se produce en él cuando los iones  $Cu^{2+}$  se transforman en cobre metálico.
- b) El electrodo estándar de hidrógeno, EEH, consiste en una lámina de un metal inerte, generalmente platino, sumergida en una disolución de HCl 1 M a 25 °C, por la que burbujea gas hidrógeno,  $H_2$ , a una presión de 1 atm. A este electrodo se le ha asignado de forma arbitraria un potencial estándar  $E^0 = 0,00$  V.
- 35. A partir de los potenciales de reducción estándar:  $E^0$  (Zn<sup>2+</sup>/Zn) = -0.76 V,  $E^0$  (Cd<sup>2+</sup>/Cd) = -0.40 V y  $E^0$  (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0.34 V, indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:
  - a) Con un electrodo de Zn<sup>2+</sup>/Zn y otro de Cd<sup>2+</sup>/Cd no se puede construir una pila, ya que ambos tienen potenciales de reducción estándar negativos y hace falta que uno sea positivo.
  - b) Si en una disolución que contiene iones Cu<sup>2+</sup> se introduce una lámina de cinc, sobre ella se depositará cobre metálico.
  - c) Si a una disolución que contiene iones Cd<sup>2+</sup> se le añaden iones Cu<sup>2+</sup>, se depositará cobre metálico.

(Aragón, 2006)

 a) Falsa. Actuará como cátodo el electrodo con mayor potencial de reducción. En este caso será el menos negativo, para que la pila formada tenga un potencial positivo.

En nuestro caso, el cátodo será el electrodo de cadmio, y el ánodo, el de cinc.

$$E_{\text{pila}}^{0} = E_{\text{cátodo}}^{0} - E_{\text{ánodo}}^{0} \rightarrow E_{\text{pila}}^{0} = -0.40 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 0.36 \text{ V}$$

- b) Verdadera. Para que se deposite Cu metálico las semirreacciones serán:
  - S. oxidación:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$
  - S. reducción:  $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

Es decir, el electrodo de cobre actuará como cátodo, y el de cinc, como ánodo. Para que esto ocurra ha de cumplirse:  $E^0$  (Cu<sup>2+</sup>/Cu)  $> E^0$  (Zn<sup>2+</sup>/Zn). Vemos que esto es así, por lo que la afirmación es correcta.

c) Falso. Las reacciones que ocurrirían serían:

$$Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$$
  
 $Cd^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cd$ 

Ambas son reacciones de reducción, ya que no hay metales libres para que se den las reacciones contrarias.

#### 36. En el laboratorio se han realizado los siguientes experimentos:

Experimento	Reactivos	Resultados
Tubo 1	Hilo de plata + ácido clorhídrico	No se observa reacción
Tubo 2	Lámina de aluminio + ácido clorhídrico	Desprendimiento de un gas

- a) Justificar, utilizando los potenciales estándar de reducción, por qué no se observa reacción en el tubo 1.
- b) Utilizando el método del ion-electrón, escribir la ecuación iónica ajustada de la reacción que ha tenido lugar en el tubo 2, indicando qué especie se oxida y cuál se reduce.
- c) Dibujar un esquema de la pila que podría construirse utilizando la reacción del tubo 2 señalando el ánodo, el cátodo y el sentido del movimiento de los iones del puente salino.

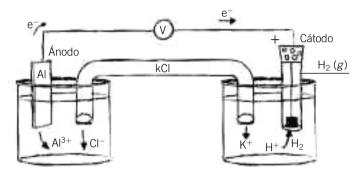
Datos: 
$$E^0$$
 (Ag<sup>+</sup>/Ag) = 0,80 V;  $E^0$ (Al<sup>3+</sup>/Al) = -1,66 V.

(P. Asturias, 2006)

a) En el tubo 1 tenemos plata metálica e iones H $^+$ ; por tanto, debería producirse la oxidación de la plata; Ag  $\rightarrow$  Ag $^+$  (ánodo) y la reducción del hidrógeno H $^+$   $\rightarrow$  H $_2$  (cátodo).

Para que esto suceda el potencial de reducción del hidrógeno tendría que ser mayor que el de la plata, para que el potencial de la hipotética pila formada fuese positivo y la reacción, espontánea. Vemos que el potencial del hidrógeno es menor que el de la plata; luego la reacción no es espontánea y no será posible.

$$E^{0} (H^{+}/H_{2}) = 0.00 \text{ V} < E^{0} (Ag^{+}/Ag) = 0.80 \text{ V}$$



b) S. oxidación: (AI  $\rightarrow$  AI<sup>3+</sup> + 3 e<sup>-</sup>)  $\cdot$  2

S. reducción:  $(H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2) \cdot 3$ 

Reacción global:

$$2 \text{ AI} + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ AI}^{3+} + 3 \text{ H}_2$$

Vemos que se oxida el aluminio y se reducen los protones.

c) El esquema de la pila sería:

$$AI(s) | AI^{3+}(aq) | | H^{+}(aq) | H_{2}(g)$$

37. En disolución ácida, el ion dicromato oxida al ácido oxálico  $(H_2C_2O_4)$  a  $CO_2$  según la reacción (sin ajustar):

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$$

- a) Indique los estados de oxidación de todos los átomos en cada uno de los reactivos y productos de dicha reacción.
- b) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción.
- c) Ajuste la reacción global.
- d) Justifique si es espontánea o no en condiciones estándar.

Datos:  $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}; E^0(CO_2/H_2C_2O_4) = -0,49 \text{ V}.$ 

(C. Madrid, 2007)

a) 
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2C_2O_4 \rightarrow Cr^{3+} + CO_2$$

b) S. oxidación: (H $_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2~\text{CO}_2 + 2~\text{H}^+ + 2~\text{e}^-) \cdot 3$ 

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

c) Ecuación global:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3 H_2C_2O_4 + 8 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O + 6 CO_2$$

d) El ion dicromato actuaría como el cátodo de una hipotética pila, y el ácido oxálico, como ánodo.

$$E_{\rm pila}^0 = E_{\rm cátodo}^0 - E_{\rm ánodo}^0 \rightarrow E_{\rm pila}^0 = E^0 ({\rm Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}) - E^0 ({\rm CO_2/H_2C_2O_4}) = 1,33 \, {\rm V} - (-0,49 \, {\rm V}) = 1,82 \, {\rm V}$$
 $E_{\rm pila}^0 > 0; \; {\rm espontánea}$ 

- 38. Conociendo los potenciales normales de reducción de los halógenos:
  - a) Escriba las siguientes reacciones y determine cuáles serán espontáneas:
    - i) Oxidación del ion bromuro por yodo.
    - ii) Reduccion de cloro por ion bromuro.
    - iii) Oxidación de ioduro con cloro.
  - b) Justifique cuál es la especie más oxidante y cuál es la más reductora.

Datos: 
$$E^0$$
 (F<sub>2</sub>/F<sup>-</sup>) = 2,85 V;  $E^0$  (Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>) = 1,36 V;  $E^0$  (Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>) = 1,07 V;  $E^0$  (I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>) = 0,54 V

(C. Madrid, 2004)

- i) S. oxidación:  $2 Br^- \rightarrow Br_2 + 2 e^-$ . Ánodo;  $E^0 (Br_2/Br^-) = 1,07 V$ S. reducción:  $I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$ . Cátodo;  $E^0 (I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$  $E_{\text{pila}}^{0} = E_{\text{cátodo}}^{0} - E_{\text{ánodo}}^{0} \rightarrow E_{\text{pila}}^{0} = 0.54 \text{ V} - 1.07 \text{ V} = -0.53 \text{ V}$  $E_{\rm pila}^0 < 0$ ; no espontánea
  - ii) S. oxidación:  $2 \text{ Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{ e}^-$ . Ánodo;  $E^0$  (Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>) = 1,07 V S. reducción:  $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ . Cátodo;  $E^0$  ( $Cl_2/Cl^-$ ) = 1,36 V R. global:

$$\begin{aligned} \text{CI}_2+2 \text{ Br}^- &\rightarrow 2 \text{ CI}^- + \text{Br}_2 \\ E^0_{\text{pila}}=E^0_{\text{cátodo}}-E^0_{\text{ánodo}} &\rightarrow E^0_{\text{pila}}=1,\!36 \text{ V}-1,\!07 \text{ V}=0,\!29 \text{ V} \\ E^0_{\text{pila}}>0; \text{ espontánea} \end{aligned}$$

iii) S. oxidación:  $2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-$ . Ánodo;  $E^0 (I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$ S. reducción:  $Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$ . Cátodo;  $E^0$  ( $Cl_2/Cl^-$ ) = 1,36 V R. global:

$$Cl_2+2 \ l^- \rightarrow 2 \ Cl^- + l_2$$
 
$$E^0_{\text{pila}}=E^0_{\text{cátodo}}-E^0_{\text{ánodo}}\rightarrow E^0_{\text{pila}}=1,36 \ \text{V}-0,54 \ \text{V}=0,82 \ \text{V}$$
 
$$E^0_{\text{pila}}>0; \ \text{espontánea}$$

b) La especie más oxidante será la que tenga más tendencia a reducirse y, por tanto, un mayor potencial de reducción. En este caso será el flúor, F<sub>2</sub>.

La especie más reductora será la que tenga más tendencia a oxidarse y, por tanto, un menor potencial de reducción. En este caso será el ion yoduro, I<sup>-</sup>.

39. Dados los potenciales estándar de reducción:

$$E^0$$
 (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0,77 V y  $E^0$  (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>) = 1,33 V

a) Justifique en qué sentido se producirá la reacción:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \\ \rightarrow \text{Fe}\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

- b) Indique qué especie actúa como agente oxidante y cuál como agente reductor.
- c) Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.

(R. Murcia, 2007)

- a) Dado que el potencial de reducción del dicromato es mayor que el del hierro, se producirá la reducción del dicromato y la oxidación del Fe<sup>2+</sup>, para que el potencial sea positivo y la reacción, espontánea. Por tanto, la reacción se producirá de derecha a izquierda.
- b) El  $Cr_2O_7^{2-}$  se reduce, luego será el agente oxidante. El  $Fe^{2+}$  se oxida y será el agente reductor.
- c) S. oxidación: (2 Fe²+  $\rightarrow$  2 Fe³+ + 2 e⁻) · 3 S. reducción: Cr₂O²⁻ + 14 H+ + 6 e⁻  $\rightarrow$  2 Cr³+ + 7 H₂O Ecuación iónica:

6 Fe<sup>2+</sup> + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14 H<sup>+</sup> 
$$\rightarrow$$
 6 Fe<sup>3+</sup> + 2 Cr<sup>3+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O Ecuación molecular:

40. Responda a las siguientes preguntas, justificando la respuesta:

- a) ¿Se puede guardar una disolución de nitrato de cobre (II) en un recipiente de aluminio? ¿Y en un recipiente de cinc metálico? ¿Y en uno de plata?
- b) ¿Se puede guardar una disolución de cloruro de hierro (II) en un recipiente de aluminio? ¿Y en un recipiente de cinc metálico? ¿Y en uno de cobre metálico?

Datos: 
$$E^0$$
 (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0,34 V;  $E^0$  (Ag<sup>+</sup>/Ag) = 0,80 V;  $E^0$  (Al<sup>3+</sup>/Al) =  $-1,67$  V;  $E^0$  (Fe<sup>2+</sup>/Fe) =  $-0,44$  V;  $E^0$  (Zn<sup>2+</sup>/Zn) =  $-0,74$  V.

(C. Valenciana, 2006)

- a) Si se deposita una disolución de nitrato de cobre (II) en un recipiente de aluminio se producirán las siguientes reacciones:
  - S. oxidación: Al  $\rightarrow$  Al<sup>3+</sup> + 3 e<sup>-</sup>
  - S. reducción: Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> → Cu

Esto es debido a que:

$$E^{0}$$
 (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0,34 V >  $E^{0}$  (Al<sup>3+</sup>/Al) = -1,67 V

y estas reacciones son espontáneas. El nitrato de cobre (II) no será estable, depositándose cobre metálico.

En un recipiente de cinc metálico sucederá exactamente igual, ya que  $E^0$  (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0,34 V >  $E^0$  (Zn<sup>2+</sup>/Zn) = -0,74 V y de nuevo se depositará cobre metálico.

En un recipiente de plata, como en este caso tenemos  $E^0$  (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0,34 V <  $E^0$  (Ag<sup>+</sup>/Ag) = 0,80 V, no se producirá la reducción del Cu<sup>2+</sup> y no se depositará cobre metálico. Sí se podrá usar un recipiente de plata.

b) El razonamiento es análogo al del apartado anterior.

Si se deposita cloruro de hierro (II) en un recipiente de aluminio se producirán las siguientes reacciones:

- S. oxidación: Al  $\rightarrow$  Al<sup>3+</sup> + 3 e<sup>-</sup>
- S. reducción:  $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$

Esto es debido a que:

$$E^{0}$$
 (Fe<sup>2+</sup>/Fe) =  $-0.44 \text{ V} > E^{0}$  (Al<sup>3+</sup>/Al) =  $-1.67 \text{ V}$ 

y estas reacciones son espontáneas. El cloruro de hierro (II) no será estable, depositándose hierro metálico.

En un recipiente de cinc metálico sucederá exactamente igual, ya que  $E^0$  (Fe²+/Fe) = -0,44 V >  $E^0$  (Zn²+/Zn) = -0,74 V y de nuevo se depositará hierro metálico.

En un recipiente de cobre, como en este caso  $E^0$  (Fe<sup>2+</sup>/Fe) = -0.44 V <  $E^0$  (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = 0.34 V, no se producirá

la reducción del Fe<sup>2+</sup> v no se depositará hierro metálico.

Sí se podrá usar un recipiente de cobre.

41. Determina la carga de un ion estaño si al hacer pasar una corriente de 24 125 culombios por una disolución de estaño se obtienen 14,84 gramos de este metal.

Datos: Sn: 118,7; 1 F = 96 500 culombios.

(Castilla-La Mancha, 2005)

Utilizando la fórmula vista en teoría y sustituyendo:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \rightarrow z = \frac{M \cdot Q}{m \cdot F} = \frac{118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 24125 \text{ C}}{14,48 \text{ g} \cdot 96500 \text{ C}} = 2$$

Se tratará del jon Sn<sup>2+</sup>.

- 42. En una cuba electrolítica se hace pasar una corriente de 0,7 amperios a través de un litro de disolución de AgNO<sub>3</sub> 0,15 M durante 3 horas.
  - a) ¿Cuál es el peso de plata metálica depositada en el cátodo?
     Y ¿cuál es la concentración de ion plata que queda finalmente en la disolución?
  - b) Si en el ánodo se desprende oxígeno, dibuje el esquema de la cuba, el sentido de la corriente, y calcule cuál es el volumen de este gas, medido en condiciones normales, que se desprende durante el proceso.

Datos: Ag = 107,8; F = 96 500 C; R = 0.082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

(La Rioja, 2005)

a) En primer lugar calculamos la masa de plata depositada, teniendo en cuenta que la reacción de reducción es:  $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$  y, por tanto, z = 1.

Además:  $Q = I \cdot t \rightarrow Q = 0.7 \text{ A} \cdot 3 \cdot 3600 \text{ s} = 7560 \text{ C}.$ 

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \rightarrow m = \frac{107,8 \text{ g}}{1 \cdot 96500 \text{ C}} \cdot 7560 \text{ C} = 8,44 \text{ g}$$

Esta masa corresponde a 0,078 mol de Ag depositada, ya que:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{8,44 \text{ g}}{107,8 \text{ g/mol}} = 0,078 \text{ mol}$$

Los moles iniciales de plata en la disolución eran:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow n = M \cdot V(L) = 0.15 \text{ M} \cdot 1 \text{ L} = 0.15 \text{ mol}$$

Los moles que quedan en la disolución serán:

$$n_{
m disolución} = n_{
m iniciales} - n_{
m depositados} 
ightarrow \ 
ightarrow n_{
m disolución} = 0.15 \ 
m mol - 0.078 \ 
m mol = 0.072 \ 
m mol$$

La concentración final de ion plata en la disolución será:

$$[Ag^+] = \frac{n}{V(L)} = \frac{0,072 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,072 \text{ M}$$

- b) Las reacciones que tendrán lugar son:
  - S. oxidación:  $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$
  - S. reducción:  $(Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag) \cdot 4$

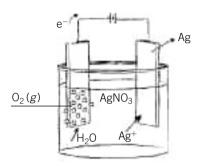
R. global:

$$4 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Ag} + \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción y que nos encontramos en condiciones normales, el volumen de oxígeno desprendido al depositarse 0,078 mol de Ag será:

$$V(O_2) = 0.078 \text{ molAg} \cdot \frac{1 \text{ molO}_2}{4 \text{ molAg}} \cdot \frac{22.4 \text{ L} O_2}{1 \text{ molO}_2} = 0.437 \text{ L} O_2 \rightarrow V(O_2) = 437 \text{ mL}$$

El esquema de la cuba será:



- 43. Se tienen dos cubas electrolíticas conectadas en serie, la primera contiene una disolución de sulfato de níquel (II), y la segunda, una disolución de nitrato de plata. Se hace pasar una corriente continua, depositándose 0,650 g de plata. Calcule:
  - a) Los gramos de níquel que se habrán depositado en la primera cuba.
  - b) La cantidad de corriente que habrá pasado a través de las cubas.
  - c) El tiempo necesario para la deposición si por la pila circula una corriente de 2,5 A. Masas atómicas: Ag=107,9; Ni=58,7;  $F=96\,500$  C.

(R. Murcia, 2006)

a) y b) Calculamos primero la cantidad de corriente que pasa a través de las cubas con el dato de los 0,650 g de plata depositada, teniendo en cuenta:  $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$  y z = 1.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \to \frac{M \cdot z \cdot F}{M} = \frac{0,650 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96500 \text{ C}}{107,9 \text{ g}} = 581,32 \text{ C}$$

Con el dato anterior ya podemos calcular los gramos de níquel depositados teniendo en cuenta la reacción:  $Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$  y que z = 2.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \rightarrow m = \frac{58.7 \text{ g}}{2 \cdot 96500 \text{ C}} \cdot 581,32 \text{ C} = 0,177 \text{ g Ni}$$

# Reacciones de transferencia de electrones

c) Dado que  $Q = I \cdot t$ :

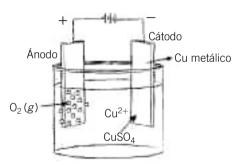
$$t = \frac{Q}{I} = \frac{581,32 \text{ C}}{2.5 \text{ A}} = 232,5 \text{ s} = 3,875 \text{ min}$$

- 44. Se quiere obtener cobre realizando la electrolisis de una disolución de sulfato de cobre (II):
  - a) Realiza un esquema de la instalación, nombrando cada uno de los elementos. Escribe las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos, indicando su polaridad. Explica lo que ocurre físicamente en ánodo y cátodo.
  - b) Al hacer pasar una corriente de 5 A durante 45 minutos se depositan 4,44 g de cobre. Determina la masa atómica del cobre.

Dato: 1 F = 96500 C.

(País Vasco, 2006)

a)



Las reacciones que tienen lugar son:

- S. oxidación: 2 H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4 H<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup>.
   Se produce en el ánodo y se observará el burbujeo del gas oxígeno.
- S. reducción: Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> → Cu.
   Se produce en el cátodo y se observará la deposición de cobre metálico sobre el electrodo.
- b) t = 45 min = 2700 s.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \rightarrow$$

$$\rightarrow M = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{4,44 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ C}}{5 \text{ A} \cdot 2700 \text{ s}} \rightarrow M = 63,5 \text{ g/mol}$$