

QUÍMICA GENERAL

PROBLEMAS RESUELTOS

Dr. D. Pedro A. Cordero Guerrero

(pedrocorderoguerrero@gmail.com)

REACCIONES DE OXIDACIÓN - REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA

Pinche sobre los enlaces para desplazarse por el documento

- **Conceptos teóricos básicos**
- **Problemas resueltos sobre reacciones redox**
- **Problemas resueltos sobre electroquímica**

2018

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN: CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

Las reacciones de oxidación-reducción (reacciones redox) son aquellas en las cuales se produce un intercambio de electrones entre los reactivos. El oxidante es todo átomo, molécula o ion que gana o capta electrones en un proceso químico, mientras que el reductor es todo átomo, molécula o ion que pierde o cede electrones en un proceso químico.

Estos conceptos de oxidante y reductor no son conceptos absolutos ya que cada átomo, molécula o ion se comportará como oxidante frente a aquellos otros que sean menos oxidantes que él, pero se comportará como reductor si se encuentra con otro que sea más oxidante que él.

Ajuste de las reacciones REDOX

Los dos métodos más comunes son el **método del cambio de valencia**, basado en considerar únicamente los elementos que ganan o pierden electrones, y el **método del ion electrón**, basado en considerar que las reacciones se producen entre los iones presentes en la reacción. Ambos se basan en el hecho que el número de electrones que ceden los agentes reductores debe ser igual al número de electrones que ganan los agentes oxidantes.

Para el ajuste de reacciones por cualquiera de ellos se debe determinar en primer lugar el número de oxidación de cada elemento para identificar cuales son los que cambian de valencia. Para ello, lo primero que se ha de tener en cuenta es el hecho que en cualquier compuesto neutro la suma total de los números de oxidación es siempre cero, mientras que en los iones, la suma debe ser igual a la carga del ion. Después, debe seguirse el orden siguiente:

- Los elementos libres tienen valencia 0.
- Los metales alcalinos tienen siempre valencia 1+, y los alcalinotérreos 2+
- El hidrógeno tiene siempre valencia 1+, excepto cuando forma compuestos binarios con un metal, que tiene valencia 1- (Hidruros)
- El oxígeno tiene siempre valencia 2-, excepto si frente a los anteriores le correspondiera otra, que es 1- (Peróxidos)
- Los elementos no metálicos que están presentes en una sal tienen en ella la misma valencia que en el ácido correspondiente.
- Los metales que forman parte de una sal han de tener una valencia tal que haga neutras las moléculas en que se encuentran. (O, si se trata de un ion, igual a la carga de éste)

Método del cambio de valencia:

Para ajustar una reacción por este método se aplican las siguientes reglas:

- Se identifican los elementos que pierden electrones (Reductores) y los que los ganan (Oxidantes)
- Se escriben las ecuaciones electrónicas correspondientes a esta pérdida y ganancia de electrones, igualando previamente el nº de átomos de cada elemento presente en las semirreacciones.
- Se multiplican esas dos semirreacciones por unos coeficientes mínimos tales que nos igualen el nº de electrones ganados al de electrones perdidos.
- Los coeficientes así obtenidos se colocan en la reacción primitiva, obteniéndose luego los coeficientes de las demás sustancias, dejando siempre el del agua para el último lugar.

Método del ion-electrón:

Las reglas a seguir para el ajuste de reacciones por este método son:

- Se escriben las reacciones de disociación de los ácidos, bases y sales (Las demás sustancias: óxidos o elementos libres no son electrolitos, por lo que no se disocian)
- Se escribe la semirreacción de reducción del ion oxidante y la de oxidación del ion reductor, igualando previamente el nº de átomos de cada elemento presente en las semirreacciones. En ellas se iguala el nº de oxígenos añadiendo agua al miembro donde haya defecto de ellos; posteriormente se igualan los hidrógenos añadiendo H^+ donde se precisen. Finalmente se añaden los electrones necesarios en el miembro donde haya defecto de cargas negativas para que la reacción quede igualada eléctricamente.
- Si la reacción tiene lugar en medio básico o neutro nos aparecerán H^+ en el segundo miembro y H_2O en el primero. Para eliminarlos, se añaden a ambos miembros de la semirreacción que corresponda tantos iones OH^-

como H^+ haya en el segundo miembro. Estos iones OH^- con los H^+ formarán H_2O la cual se simplifica con la existente en el primer miembro. (Esta corrección puede realizarse también una vez conseguida la reacción iónica global, pero sería menos correcto)

- 4) Se multiplican ambas semirreacciones por los coeficientes mínimos para que el n^0 de electrones en ambas sea el mismo.
- 5) Se suman ambas semirreacciones, obteniéndose la reacción iónica total.
- 6) Si en ella aparecen iones H^+ o H_2O en ambos miembros, se simplifican, dejándolos solamente en uno de ellos.

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS EN LAS REACCIONES REDOX

Si los cálculos se realizan utilizando las relaciones entre los números de moles de reactivos y/o productos que intervienen en la reacción ajustada, no presentan diferencia alguna con los demás cálculos de estequiometría.

Si se quieren realizar los cálculos teniendo en cuenta que todas las reacciones tienen lugar "equivalente a equivalente" hemos de calcular previamente el Peso equivalente o equivalente gramo de cada reactivo, teniendo en cuenta que éste es:

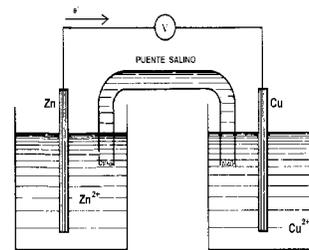
$$P_{EQUIV} = \frac{P_{MOLECULAR}}{v}, \text{ siendo la valencia: } v = N^0 \text{ de electrones intercambiados en el proceso, por lo que es necesario}$$

determinarlos antes para el proceso concreto que se trate, ya que sucede a veces que un mismo reactivo puede tener pesos equivalentes diferentes dependiendo del proceso en el cual actúe

PILAS GALVÁNICAS

Son dispositivos que producen corriente eléctrica a partir de un proceso químico. Están formadas por:

SEMIPILAS (o Electrodo): Formadas por un conductor sumergido en una disolución iónica. Suele ser del mismo metal que los iones de la disolución, o bien uno inerte (Pt, grafito...). Siempre ganará electrones (oxidante) aquel electrodo de mayor potencial en la serie electroquímica de potenciales de reducción



PUENTE SALINO Es un tubo que une ambas semipilas lleno de una sustancia porosa embebida de una disolución de un electrolito, o bien un tabique poroso, para permitir el paso de iones de una semipila a otra y evitar que se polaricen

NOTACIÓN DE LOS ELECTRODOS Y PILA:

Normalmente se suelen representar los electrodos de reducción, escribiendo en una "fracción" como numerador la forma oxidada y como denominador la reducida:

Para el proceso: $Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn^0$ será: Zn^{2+} / Zn^0 .

Para el caso de las pilas, se escribe primero el ánodo y después el cátodo, separados por una doble barra. Para la pila: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$ será: $Zn^0 / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu^0$, y en general, para cualquier pila:

$\frac{\text{ánodo}}{\text{anódico}} // \frac{\text{cátodo}}{\text{catódico}}$ / electrolito. Se considera positivo el potencial si los electrones van del electrodo de la izquierda (ánodo) al de la derecha (cátodo).

POTENCIAL NORMAL DE ELECTRODO:

Es el potencial de una pila formada por ese electrodo sumergido en una disolución 1M de sus iones y el electrodo normal de Hidrógeno

ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR DE UNA PILA: $\Delta G^0 = -n.F.E_{PILA}^0$

ENERGÍA LIBRE DE UNA PILA EN OTRAS CONDICIONES: $\Delta G = -n.F.E_{PILA}$

POTENCIAL DE UNA PILA. ECUACIÓN DE NERNST: $E = \Sigma E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_c$

- Donde:
- **n**: N° de electrones intercambiados en el proceso
 - **F**: Faraday = 96486 Culombios
 - **R**: Constante de los gases ideales = 8,314 J/mol.°K
 - **T**: Temperatura absoluta a la cual tiene lugar el proceso
 - **E**: Potencial de la pila

POTENCIAL NORMAL DE UNA PILA:

Es el potencial de una pila cuando las concentraciones de todas las especies son 1 M, con lo que $\lg K_c = 0$, y así: $E = \Sigma E^{\circ}$ Para la pila Daniell es:

$$E = E^{\circ}(\text{Zn}^{\circ}/\text{Zn}^{2+}) + E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}) = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ})$$

CONDICIONES DE EQUILIBRIO: $\Delta G = 0 \Rightarrow E = 0 \Rightarrow \Sigma E^{\circ} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_c$

ELECTRÓLISIS

Es el proceso químico producido por la corriente eléctrica sobre los iones. Se realiza por medio del suministro de energía eléctrica una reacción imposible de verificar termodinámicamente de forma espontánea.

Al igual que cualquier otro tipo de reacción, tiene lugar "equivalente a equivalente", teniendo en cuenta que un equivalente de corriente eléctrica es una carga igual a la de un mol de electrones.

N° equivalentes de corriente eléctrica = N° equivalentes de sustancia obtenida

$$\frac{I \cdot t}{96486} = \frac{g \cdot v}{Pm}$$

- I**: Intensidad de la corriente eléctrica
- t**: tiempo
- g**: gramos depositados
- v**: valencia (N° electrones intercambiados en el proceso)
- Pm**: Masa atómica o molecular de la sustancia liberada

LEYES DE FARADAY:

1ª: La cantidad de sustancia separada por una corriente eléctrica es proporcional a la cantidad de corriente que pasa por el sistema

2ª: Las cantidades de diferentes sustancias liberadas por una misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus equivalentes químicos

ELECTRÓLISIS DE DISOLUCIONES ACUOSAS. SOBRETENSIÓN

Quando se realiza la electrolisis de una disolución acuosa, en ella coexisten diferentes aniones y cationes, que entran en competencia a la hora de oxidarse y/o reducirse.

Como regla general, se reducirá primero el catión de mayor potencial de reducción y se oxidará antes el anión con menor potencial de reducción.

Suele suceder que el voltaje real requerido para una reacción concreta sea mucho mayor que el teórico, lo cual recibe el nombre de SOBRETENSIÓN o SOBREVOLTAJE, debido a la lentitud de la velocidad de reacción entre los electrodos y algunos iones, como es el caso del Oxígeno ($2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \cdot \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \cdot e^-$; $E = -1,23 \text{ v}$) con una sobretensión cercana a 1 v, dependiendo del tipo de electrodo.

Así, en los casos de la electrolisis de la salmuera (NaCl) coexisten los siguientes iones:

- Cationes: $\text{Na}^+ + 1.e^- \rightarrow \text{Na}^0$; $E^0 = -2,71 \text{ v}$;
 $2.\text{H}_2\text{O} + 2.e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2.\text{OH}^-$; $E^0 = 0,83 \text{ v}$ (O bien: $2.\text{H}^+ + 2.e^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^0 = 0,83 \text{ v}$)
Por lo que reducirán los iones H^+ obteniéndose H_2

- Aniones: $\text{Cl}_2 + 2.e^- \rightarrow 2.\text{Cl}^-$; $E^0 = 1,36 \text{ v}$
 $\text{O}_2 + 2.\text{H}_2\text{O} + 4.e^- \rightarrow 4.\text{OH}^-$; $E^0 = 1,23 \text{ v}$.

De acuerdo con estos valores, aunque muy semejantes, debía oxidarse antes el OH^- , desprendiéndose Oxígeno, pero en este caso la sobretensión de casi 1 v. hace que se oxide antes el ion Cl^-

ENUNCIADOS DE LOS PROBLEMAS SOBRE REACCIONES REDOX RESUELTOS

(Algunos de ellos se podrían incluir en varios grupos)

Los no señalados con asteriscos, son de baja dificultad: aplicación directa de las fórmulas y/o conceptos. Aquellos señalados con un asterisco, son de dificultad media, ya sea por los conceptos necesarios para resolverlos o por tener que relacionar varios de ellos. Los señalados con dos asteriscos, se consideran ya de una cierta dificultad ya sea conceptual o de cálculo

Grupo A- CONCEPTO REDOX: IDENTIFICACIÓN DE REACCIONES Y DEL OXIDANTE Y REDUCTOR

Grupo B- IDENTIFICACIÓN OXIDANTE Y REDUCTOR POR COMPARACIÓN DE POTENCIALES

Grupo C- AJUSTE DE REACCIONES REDOX, DANDO LA REACCIÓN

Grupo D- AJUSTE DE REACCIONES REDOX SIN CONOCER LA REACCIÓN

Grupo E- AJUSTE DE REACCIONES REDOX + ESTEQUIOMETRÍA

Grupo F: REDOX + ELECTROQUÍMICA

ENUNCIADOS DE LOS PROBLEMAS SOBRE ELECTROQUÍMICA RESUELTOS

(Algunos de ellos se podrían incluir en varios grupos)

Los no señalados con asteriscos, son de baja dificultad: aplicación directa de las fórmulas y/o conceptos. Aquellos señalados con un asterisco, son de dificultad media, ya sea por los conceptos necesarios para resolverlos o por tener que relacionar varios de ellos. Los señalados con dos asteriscos, se consideran ya de una cierta dificultad ya sea conceptual o de cálculo

Grupo A- PILAS

Grupo B- PILAS DE COMBUSTIBLE Y DE CONCENTRACIÓN

Grupo C- ELECTRÓLISIS

Grupo D- CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN PROCESOS REDOX

Grupo E- CORROSIÓN

REDOX ENUNCIADOS DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS

Grupo A- CONCEPTO REDOX: IDENTIFICACIÓN DE REACCIONES Y DEL OXIDANTE Y REDUCTOR

Grupo B- IDENTIFICACIÓN OXIDANTE Y REDUCTOR POR COMPARACIÓN DE POTENCIALES

Grupo C- AJUSTE DE REACCIONES REDOX, DANDO LA REACCIÓN

Grupo D- AJUSTE DE REACCIONES REDOX SIN CONOCER LA REACCIÓN

Grupo E- AJUSTE DE REACCIONES REDOX + ESTEQUIOMETRÍA

Grupo F: REDOX + ELECTROQUÍMICA

Grupo A- CONCEPTO REDOX: IDENTIFICACIÓN DE REACCIONES Y DEL OXIDANTE Y REDUCTOR

A-01 - Indique qué procesos son de oxidación-reducción: a) $P + KOH + H_2 \rightleftharpoons KH_2PO_2 + PH_3$;
b) $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$; c) $CaCO_3 + HCl \rightleftharpoons CO_2 + CaCl_2 + H_2O$;
d) $Cr^{3+} + I^- + OH^- + Cl_2 \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + IO_4^- + Cl^- + H_2O$

A-02 - Indicar cual es el oxidante y cual es el reductor en los siguientes procesos de oxidación-reducción, sin ajustar: a) $Al + NO_3^- \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$; b) $PbS + H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$; c) $I_2 + Cl_2 \rightarrow ICl$

A- 03 - Indicar si las reacciones siguientes son de oxidación-reducción:

a) $KOH + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + H_2O$

b) $N_2 + 3.H_2 \rightarrow 2 NH_3$

Grupo B- IDENTIFICACIÓN OXIDANTE Y REDUCTOR POR COMPARACIÓN DE POTENCIALES

- B-01 - (*) Como reductor relativamente suave se utiliza mucho una disolución saturada de SO_2 gaseoso. ¿Cuáles de los siguientes iones se reducirían según se indica con la disolución saturada anterior? ¿por qué?
A) - Fe^{3+} a Fe^{2+} ; b) - Cu^{2+} a Cu^+ ; c) - Sn^{4+} a Sn^{2+} . (Datos: $E^\circ: \text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2 = 0,20 \text{ V}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$; $\text{Cu}^+/\text{Cu} = 0,158 \text{ V}$; $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ V}$)
- B-02 - a) Determine si, en condiciones estándar, es posible oxidar el ion ferroso mediante ácido nítrico, que se reduciría hasta óxido nítrico (NO).
b) Ajuste el proceso redox por el método del ión electrón.
DATOS: Potenciales estándar de reducción: $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) / \text{Fe}^0(\text{sol}) = -0,44 \text{ V}$. $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) / \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) = 0,77 \text{ V}$.; $\text{NO}_3^-(\text{ac}) / \text{NO}(\text{g}) = 0,96 \text{ V}$.
- B-03 - Partiendo de los siguientes potenciales estándar de reducción a 298 K: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,15 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.
a) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción para los sistemas: Cu/ácido clorhídrico y Cu/ácido nítrico.
b) Indique cuál de los ácidos clorhídrico 1 M o nítrico 1 M oxidará al cobre metálico hasta Cu^{2+} en condiciones estándar e indique quién es el oxidante y quién el reductor.
- B-04 - Prediga lo que ocurrirá cuando:
a) Una punta de hierro se sumerge en una disolución acuosa de CuSO_4 . (hasta 0,6 puntos)
b) Una moneda de níquel se sumerge en una disolución de HCl. (hasta 0,7 puntos)
c) Un trozo de potasio sólido se sumerge en agua. (hasta 0,7 puntos)
Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0,24 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}^0) = -2,93 \text{ V}$
- B-05 - Indicar cuál es el oxidante y cuál es el reductor en el siguiente proceso de oxidación-reducción sin ajustar:
 $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ICl}$. Escribir las semirreacciones de oxidación-reducción.
-

Grupo C- AJUSTE DE REACCIONES REDOX, DANDO LA REACCIÓN

- C-01 - Ajuste la siguiente reacción por el método del cambio de valencia:
PERMANGANATO DE POTASIO + OXALATO DE SODIO ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) + ÁCIDO SULFÚRICO \longrightarrow
 \longrightarrow SULFATO DE SODIO + SULFATO DE POTASIO + SULFATO DE MANGANESO(II) +
DIÓXIDO DE CARBONO + AGUA
- C-02 - Ajuste la siguiente reacción por el método del cambio de valencia:
YODURO DE CROMO(III) + CLORO (Cl_2) + HIDRÓXIDO DE SODIO \longrightarrow
 \longrightarrow CROMATO DE SODIO + YODATO DE SODIO + CLORURO DE SODIO + AGUA
- C-03 - Ajuste la siguiente reacción por el método del ion-electrón:
OXIDO DE MANGANESO(IV) + CLORURO DE SODIO + ACIDO SULFÚRICO \longrightarrow
 \longrightarrow SULFATO DE MANGANESO(II) + SULFATO DE SODIO + Cl_2 + AGUA
- C-04 - Ajuste y complete, por el método del ión-electrón, las reacciones:
a) $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ en disolución ácida.
b) $\text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$ en disolución básica.
- C-05 - (*) Dada la reacción: $\text{KClO}_3 + \text{HCl} + \text{FeCl}_2 \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ajústela por el método del ión-electrón, indique el nombre de las sustancias que intervienen y explique como calcularla, si dispusiera de los datos, el peso equivalente del oxidante y del reductor
- C-06 - Ajuste la siguiente reacción por el método del ion electrón:
YODATO DE POTASIO + CLORO (Cl_2) + HIDRÓXIDO DE POTASIO \longrightarrow
 \longrightarrow PERYODATO DE POTASIO + CLORURO DE POTASIO + AGUA
- C-07 - Indicar cuál es el oxidante y cuál el reductor en el siguiente proceso de oxidación-reducción, sin ajustar:
 $\text{Al} + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$. Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción. *
- C-08 - (*) Dada la reacción:
CLORURO DE COBALTO(II) + PERMANGANATO DE POTASIO + ÓXIDO DE MERCURIO(II) + AGUA \longrightarrow
 \longrightarrow HIDRÓXIDO DE COBALTO(III) + DIÓXIDO DE MANGANESO + CLORURO DE MERCURIO(II) +
CLORURO DE POTASIO
a) Ajústela por el método del ion electrón, escribiendo las semirreacciones del oxidante y reductor, así como la reacción iónica total
b) Ajuste la reacción global
- C-09 - Ajustar la siguiente reacción empleando el método del ion-electrón:
 $\text{As} + \text{KBrO} + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- C-10 - Ajustar mediante el método del ion-electrón la siguiente reacción química:
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- C-11 - Ajustar la siguiente reacción redox por el método del ion-electrón:
 $\text{KNO}_3 + \text{Al} + \text{KOH} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{KAlO}_2$
- C-12 - La reacción entre el ácido sulfhídrico y el ácido sulfuroso produce azufre y agua. Ajuste dicha reacción por el método del ion electrón: $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- C-13 - Completar y ajustar, por el método del ion-electrón, la reacción entre el permanganato potásico y el agua oxigenada, en presencia de ácido sulfúrico, para dar, entre otras sustancias, sulfato manganoso y oxígeno molecular, indicando quién actúa como oxidante y quién como reductor.
- C-14 - Completar y ajustar por el método del ion electrón la reacción entre los ácidos nítrico y sulfhídrico, para dar azufre y óxido de nitrógeno (II).

Grupo D- AJUSTE DE REACCIONES REDOX SIN CONOCER LA REACCIÓN

- D-01 - Completar y ajustar, por el método del ión electrón, la formación de bromo a partir de bromuro potásico, mediante la acción del dicromato potásico que, en presencia de ácido sulfúrico, pasa a sal crómica, indicando además cual es agente oxidante y cual el reductor
- D-02 - La valoración de una disolución de nitrito de potasio se hace con permanganato de potasio en medio ácido sulfúrico, obteniéndose el correspondiente nitrato de potasio y sulfato de manganeso(II), además de algo de sulfato de potasio. Ajusta la correspondiente reacción por el método del ion electrón, escribiendo las semirreacciones correspondientes al oxidante y al reductor, así como las reacciones iónica y total.
- D-03 - Al calentar clorato de potasio ($KClO_3$) con ácido oxálico ($C_2O_4H_2$), se forma dióxido de cloro (ClO_2), dióxido de carbono (CO_2), oxalato potásico ($K_2C_2O_4$) y agua. Ajustar la reacción por el método del ion-electrón e indicar cual es el agente oxidante y el reductor.
- D-04 - La reacción entre el permanganato de potasio y el yoduro de potasio en presencia de hidróxido de potasio conduce a la formación de manganato de potasio (tetraoxomanganato(VI) de potasio), yodato de potasio y agua.
Ajusta la reacción por el método del ion-electrón, identificando las semirreacciones correspondientes al oxidante, al reductor, la reacción iónica y la reacción total.
- D-05 - El permanganato de potasio, en medio ácido, es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno a azufre pasando el permanganato a ión manganeso (II).
a) Ajuste la reacción iónica por el método del ión-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.
- D-06 - El sulfito sódico, Na_2SO_3 , reacciona con el permanganato potásico, $KMnO_4$, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos $MnSO_4$ y Na_2SO_4 .
a) Escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción.
b) Ajuste, por el método del ión-electrón, las reacciones iónica y molecular
- D-07 - Completar y ajustar, por el método del ion electrón, la reacción que se produce al tratar nitrito potásico con permanganato potásico en medio clorhídrico.
- D-08 - En disolución acuosa y en medio ácido sulfúrico, el permanganato de potasio reacciona con el peróxido de hidrógeno dando Mn(II), oxígeno y agua. A) Ajustar la reacción por el método del ion-electrón indicando las especies oxidantes y reductoras. B) Calcular cuantos moles de peróxido de hidrógeno se necesitan para obtener 1 litro de oxígeno medido en Condiciones Normales
-

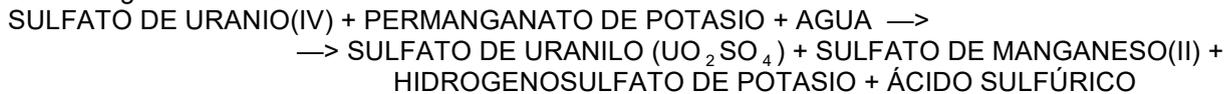
Grupo E- AJUSTE DE REACCIONES REDOX + ESTEQUIOMETRÍA

- E-01 - (*) Al hacer reaccionar el dicromato de potasio con ácido clorhídrico se forma la correspondiente sal de cromo trivalente a la vez que se desprende un gas amarillo verdoso y se forman otros compuestos solubles en agua.
- Escriba la reacción que tiene lugar ajustada por el método del ion electrón
 - ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico del 37% y densidad 1,19 g/ml se necesitarán para reaccionar con 7 g de dicromato de potasio?
 - ¿Qué volumen de gas, medido a 1 atm y 20°C, se formará en el proceso anterior?
- E-02 - El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno gas dando, entre otras cosas, azufre sólido y monóxido de nitrógeno. A) Escribe la reacción ajustada por el método del ion electrón. B) Determina el volumen de sulfuro de hidrógeno, medido a 2 atm y 60°C necesario para reaccionar con 500 ml de una disolución de ácido nítrico 0,2 Molar.
- E-03 - (*) Una muestra de 2 metros cúbicos de aire, medidos en condiciones normales, se pasa a través de una disolución de yoduro sódico, donde el ozono existente experimenta la reacción:
$$\text{O}_3 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{OH}^-$$

El yodo formado se valora con disolución 0,01 M de tiosulfato sódico, que reacciona con el yodo según la reacción: $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ gastándose en dicha valoración 0,04 mL.
Se pide: a) Ajustar las reacciones redox que intervienen en el problema.
b) Calcular el número de moles de yodo que han reaccionado con los 0,04 mL, de la disolución de tiosulfato sódico
c) El número de moles de ozono que había en los 2 metros cúbicos de aire.
d) El volumen que ocupará dicha cantidad de ozono a 200 °C y 27 atm.
- E-04 - (*) Para valorar una muestra de nitrito potásico impuro, de impureza no reductora, con una disolución valorada de permanganato potásico 0,05 M (0'25N), se pesan 0,46 g de dicha muestra y se diluyen en un litro de agua destilada, y acidulada con sulfúrico, En la valoración se alcanza el punto de viraje cuando se han gastado 40'0 mL de la disolución de permanganato. Sabemos que en la reacción, el nitrito pasa a nitrato, el permanganato a sal manganosa, y que las masas atómicas son: N=14'0; O=16,0 K=39,0 S=32'0 e H=1'00. De acuerdo con los datos anteriores, calcule:
- Ajuste la reacción por el método del ion electrón
 - El peso equivalente redox del nitrito potásico
 - El porcentaje de nitrito puro en la mezcla
 - Los gramos de ácido sulfúrico que se necesitan
- E-05 - El dicromato potásico reacciona con el yoduro potásico en presencia de ácido sulfúrico dando sulfato potásico, sulfato de cromo (III) y yodo como productos de reacción. Ajuste la reacción por el método del ion electrón y calcule el volumen mínimo necesario de una disolución 0,2 M de dicromato potásico necesario para obtener 6 g de yodo. Datos: masas atómicas: I = 127; O = 16; K = 39; Cr = 52
- E-06 - Dada la reacción: Permanganato de potasio + yoduro de potasio + ác. Sulfúrico \rightarrow
 \rightarrow sulfato de potasio + sulfato de manganeso(II) + yodo (I_2) + agua
- Escriba las semirreacciones correspondientes al oxidante y reductor indicando cual es cada una.
 - Ajuste la reacción molecular por el método del ion electrón
 - Si se dispone de una disolución 2 M de permanganato de potasio, ¿Qué volumen de la misma será necesario para obtener 2 moles de yodo?
- E-07 - Se disuelve una muestra de 10 g de cobre en ácido sulfúrico obteniéndose 23,86 g de sulfato de cobre(II), además de óxido de azufre(IV) y agua. A) Ajuste la reacción que tiene lugar por el método del ion electrón B) Calcule la riqueza de la muestra inicial de cobre
- E-08 - Al reaccionar 20 g de sulfato de cobre(II) con 30 g de yoduro potásico se obtiene yodo, yoduro de cobre(I) y sulfato de potasio. Se pide: A) Ajuste la reacción correspondiente por el método del ion-electrón. B) El peso de yoduro de cobre(I) que se formará. DATOS: Pesos atómicos: Cu = 63,54; I = 126,90 ; K = 39,10 ; O = 16,00 ; S = 32,06
- E-09 - Una forma de preparar oxígeno puro en el laboratorio es calentar clorato de potasio sólido, el cual se descompone dando cloruro de potasio y oxígeno. Escribe y ajusta la reacción que tiene lugar, identificando el oxidante y el reductor. Si se recoge sobre agua a una presión total de 755 mm Hg a una

temperatura de 22°C, Si disponemos de un clorato de potasio del 80% de riqueza, ¿Qué cantidad del mismo habría que descomponer para producir 2 litros de gas húmedo?
DATOS: Pesos atómicos: Cl = 35,5 ; H = 1,0 ; O = 16,0 ; Presión de vapor del agua a 22°C = 20 mm Hg

E-10 - Dada la siguiente reacción:



- Ajústela por el método del ion-electrón
- ¿Cuántos gramos de sulfato de uranio podrán obtenerse a partir de un sulfato de uranio del 80% de riqueza si el rendimiento del proceso es de un 75%?

E-11 - El zinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitratos de zinc(II) y de amonio

- Ajuste la reacción por el método del ion electrón
- Calcule el volumen de ácido nítrico de riqueza del 40% en peso y densidad 1,25 g.cm⁻³ necesarios para la disolución de 10 g de zinc

E-12 - Al hacer burbujear sulfuro de hidrógeno gaseoso a través de ácido nítrico se forma azufre, dióxido de nitrógeno y agua.

- Ajuste la reacción de oxidación reducción por el método del ion electrón e indique cuales son las especies oxidante y reductora
- Calcule la masa de azufre que se obtendrá a partir de 15 mL de ácido nítrico concentrado (del 60% en masa y d = 1,38 g/mL)

E-13 - El yodo sólido (I₂) en medio alcalino se dismuta en iones yoduro (I⁻) y yodato (IO₃⁻).

- Ajuste la reacción iónica y molecular por el método del ión-electrón, especificando cuales son las reacciones de oxidación y de reducción, cuando se usa hidróxido potásico.
- ¿Cuántos gramos de yodo sólido se necesitarían para obtener un litro de disolución 10⁻² molar en iones yoduro?

E-14 - El dióxido de manganeso y el yoduro de potasio reaccionan en presencia de ácido sulfúrico para dar yodo, sulfato de manganeso(II), sulfato de potasio y agua. Ajusta la reacción por el método del ion-electrón, identificando las semirreacciones correspondientes al oxidante, al reductor, la reacción iónica y la reacción total

Calcule los gramos de yodo que se podrían obtener si partimos de 1 Kg del mineral pirolusita, el cual contiene un 80% de dióxido de manganeso.

E-15 - (*) Para obtener nitrato de zinc (II) en el laboratorio se toman 0.491 g de zinc metálico y se tratan, hasta - reacción total, con una disolución de ácido nítrico de concentración 3.15 g.L⁻¹. Teniendo en cuenta que en la reacción redox que se produce el ácido nítrico pasa a ion amonio, Ajuste la reacción que tiene lugar por el método del ion-electrón y escriba las semirreacciones correspondientes al oxidante y al reductor, la reacción iónica global y la reacción molecular total. Calcule el volumen de la disolución de ác. Nítrico que se necesitará así como la cantidad de nitrato de zinc que se obtiene.
(Datos: Masas atómicas: Zn = 65.4; H = 1.0; N = 14.0; O = 16.0)

E-16 - (*) Para determinar la cantidad de cromo - que contiene un cierto mineral, se transforma el cromo en dicromato de sodio y se disuelve en agua, valorándolo después con una disolución de sulfato de hierro(II), una vez acidulada con ácido sulfúrico.

- Escribir la ecuación redox correspondiente y ajustarla (los productos formados son sulfato de hierro(III), sulfato de cromo(III), sulfato de sodio y agua).
- ¿Cuántos gramos de sulfato de hierro(II) heptahidratado se necesitan para preparar 1 litro de disolución 0,4 M
- Se ensayó una muestra de 1,5 g del mineral y en la valoración se gastaron 50 mL de la disolución anterior de sulfato de hierro(II) 0,4 M. ¿Cual es la riqueza en cromo del mineral?

E-17 - (*) Se desea valorar una muestra de nitrito potásico impuro, de impureza no reductora, con una disolución valorada de permanganato potásico 0,25 N. Para ello, se pesan 0,46 g de muestra y se diluyen en un litro de agua destilada y previamente acidulada con sulfúrico. En la valoración se alcanza el punto de viraje cuando se han gastado 40,0 mL de la disolución de permanganato. Se sabe además que en esta valoración, el nitrito pasa a nitrato y el permanganato a sal manganosa. Se conocen también las masas atómicas siguientes: N=14,0; O=16,0; K=39,0; S=32,0 e H=1,00. De acuerdo con estos los datos, señale la respuesta correcta en las siguientes preguntas:

- Los gramos de ácido sulfúrico que se necesitan son: a) 98,0 b) 85,0 c) 0,42 d) 0,29

- 2.- El equivalente redox del nitrito potásico será: a) 85,0 b) 42,5 c) 62,0 d) Ninguna es correcta
3.- El porcentaje de nitrito puro en la mezcla será: a) 92,4 % b) 42,0% c) 0,42% d) Ninguno de ellos

- E-18 - El dicromato de potasio oxida al yoduro de potasio en medio ácido sulfúrico produciéndose sulfato de potasio, yodo y sulfato de cromo(III).
a) Ajuste la reacción por el método del ión-electrón, indicando el oxidante y el reductor.
b) ¿Cuántos gramos de sulfato de cromo(III) podrán obtenerse a partir de 5 g de dicromato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 60 %?
- E-19 - Al reaccionar estaño (Sn) con ácido nítrico (HNO_3), el estaño se oxida a dióxido de estaño (SnO_2) y se desprende óxido de nitrógeno (II) (NO). a) Escribir la ecuación ajustada de esta reacción, por el método del ion-electrón. b) Si el estaño forma parte de una aleación y de 1 kg de la misma se obtienen 0,382 kg de dióxido de estaño, hallar el porcentaje de estaño en la aleación. (Pesos atómicos: N= 14, Sn= 118,7, O= 16, H= 1).
- E-20 - 0,0784 g de un trozo de alambre de hierro(II) se oxida a $\text{Fe}^{3+}_{(ac)}$ mediante una disolución de permanganato de potasio en medio ácido gastándose para ello 13,12 mL. Averiguar cual es la molaridad de esta disolución (DATOS: Masa atómica del hierro = 55,847)
- E-21 - El monóxido de carbono y el monóxido de nitrógeno presentes en las emisiones de los automóviles pueden reaccionar entre sí produciendo nitrógeno gaseoso y dióxido de carbono. A) Escribir y ajustar la reacción que tiene lugar identificando el oxidante y el reductor. b) ¿Qué cantidad de dióxido de carbono se obtendrá suponiendo que se produce una emisión de monóxido de carbono de 0,84 gramos?
- E-22 - El permanganato potásico reacciona con el sulfuro de hidrógeno, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos, azufre elemental y sulfato de manganeso(II).
a. Escriba y ajuste la reacción por el método del ión-electrón.
b. Indique las especies que se oxidan o se reducen, indicando cual es la especie oxidante y cual es la especie reductora.
c. Suponiendo que la reacción es total, calcule los gramos de K MnO_4 que habrá que utilizar para obtener 4 g de azufre elemental.
- E-23 - (*) Determinar el peso equivalente de los agentes redox de la reacción entre el dicromato potásico y el sulfuro de hidrógeno, en presencia de ácido sulfúrico, para dar sulfato crómico y azufre.) Qué peso de dicromato potásico será necesario para la oxidación completa de 100 g de sulfuro de hidrógeno en esta reacción?
- E-24 - El permanganato potásico (KMnO_4) reacciona con el yoduro potásico (KI), en disolución básica, obteniéndose como productos; yodo (I_2) y óxido de manganeso (IV)
a) Ajuste la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.
b) Calcule la cantidad de óxido de manganeso(IV) que se obtendría al reaccionar completamente 150 mL de una disolución de permanganato de potasio al 5 % en masa con densidad $1,10 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.
- E-25 - La reacción del dióxido de manganeso (MnO_2) con bromato sódico (NaBrO_3) en presencia de hidróxido potásico, da como productos manganato potásico (K_2MnO_4), bromuro sódico y agua.
a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y determine la ecuación molecular.
b) Si el rendimiento de la reacción es del 75 %, calcule los gramos de dióxido de manganeso necesarios para obtener 500 ml de una disolución 0,1 M de manganato potásico.
- E-26 - Una disolución de cloruro de hierro(II), FeCl_2 , reacciona con 50 mL de una disolución de dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de concentración 0,1 M. El catión hierro(II) se oxida a hierro (III) mientras que el anión dicromato, en medio ácido clorhídrico, se reduce a cromo(III).
a. Escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular.
b. Calcule la masa de FeCl_2 que ha reaccionado.

E-27 - Para conocer la riqueza en cromo que tiene una aleación de dicho metal se utilizó el siguiente procedimiento:

1°.- Se disolvió una muestra de 6,00 g de la misma en un medio ácido, con lo que el cromo se oxidó a cromato.

2°.- El cromato obtenido de la muestra se redujo en medio básico con sulfito sódico (Na_2SO_3), necesitando para ello 6,30 g del mismo.

De acuerdo con los datos anteriores, podemos afirmar que:(DATOS: Masas atómicas: S= 32,0; O=16,0; Na=23,0; Cr=52,0; H=1 ,01)

1- La ecuación redox, en forma iónica, a ajustar es:

- a) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$
- b) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_2^{2-}$
- c) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
- d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$

2.- La semirreacción de reducción que tendrá lugar será:

- a) $2.\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2.\text{OH}^-$
- b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14.\text{H}^+ + 6.\text{e}^- \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 7.\text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CrO}_4^{2-} + 8.\text{H}^+ + 3.\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4.\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{CrO}_4^{2-} + 4.\text{H}_2\text{O} + 3.\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 8.\text{OH}^-$

3.- La semirreacción de oxidación que tendrá lugar será:

- a) $\text{SO}_3^{2-} + 2.\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2.\text{H}^+ + 2.\text{e}^-$
- b) $\text{SO}_3^{2-} + 2.\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2.\text{e}^-$
- c) $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2.\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2.\text{OH}^-$
- d) Nada de lo dicho

4.- La ecuación iónica global ajustada será igual a:

- a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3.\text{SO}_3^{2-} + 8.\text{H}^+ \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 3.\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $2.\text{CrO}_4^{2-} + 3.\text{SO}_3^{2-} + 10.\text{H}^+ \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 3.\text{SO}_4^{2-} + 5.\text{H}_2\text{O}$
- c) $2.\text{CrO}_4^{2-} + 3.\text{SO}_3^{2-} + 5.\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 3.\text{SO}_4^{2-} + 10.\text{OH}^-$
- d) Nada de lo dicho

5.- Con los 6,30 g de sulfito sódico reaccionaron un número de moles de cromato igual a:

- a) 0,075
- b) 0,050
- c) 0,033
- d) Nada de lo dicho

6.- La riqueza en tanto por ciento en cromo que tiene la aleación inicial es igual a:

- a) 29%
- b) 43%
- c) 65%
- d) Nada de lo dicho

Grupo F: REDOX + ELECTROQUÍMICA

F-01 - (*) El yodato potásico y el yoduro potásico reaccionan en medio ácido obteniéndose yodo (I_2).

A) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.

B) Si el proceso tiene lugar en una pila galvánica, ¿Cual sera el potencial de dicha pila cuando la concentración del yodato sea 1,0 M y la del yoduro 1,0 M?

Datos: Potenciales estándar de reducción: IO_3^- / I_2 (en medio ácido) = + 1,19 V; I_2 / I^- = + 0,54 V.

F-02 - (*) En medio ácido y en las condiciones estándar el anión yoduro se oxida a diyodo (I_2) por medio del tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno, el cual se reduce a ácido dioxoarsénico(III). ¿Se produce en realidad esta reacción o tiene lugar la inversa? Escribe y ajusta la reacción iónica que tenga lugar por el método del ion electrón, identificando el oxidante y el reductor y calcule el potencial normal del sistema

REDOX - A-01

Indique qué procesos son de oxidación-reducción: a) $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3$;
b) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$; c) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
d) $\text{Cr}^{3+} + \text{I}^- + \text{OH}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{IO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

RESOLUCIÓN

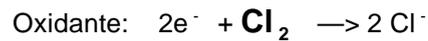
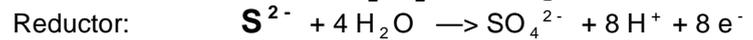
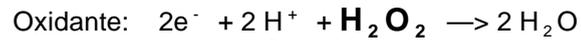
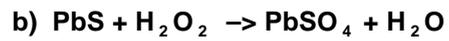
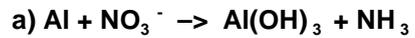
Los procesos de oxidación reducción son aquellos en los cuales hay algún elemento que cambia su número de oxidación (o valencia). En los procesos dados tenemos:

- a) $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3$ Se trata de un proceso de oxidación reducción, ya que tanto el P como el H cambian su número de oxidación, pues ambos tienen "0" como reactivos y como productos el H tiene 1+, mientras que el P tiene +1 en el KH_2PO_2 y 3- en el PH_3
- b) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$: No se trata de un proceso redox ya que ninguno de los elementos modifica su número de oxidación
- c) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ No se trata tampoco de un proceso redox ya que ninguno de los elementos modifica su número de oxidación.
- d) $\text{Cr}^{3+} + \text{I}^- + \text{OH}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{IO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ Se trata de un proceso redox ya que hay elementos que modifican su número de oxidación, como son: **Cromo**: que pasa de 3+ (en el Cr^{3+}) a 6+ (en el CrO_4^{2-}), el **Yodo**, que pasa de 1- (en el I^-) a 7+ (en el IO_4^-) así como el **Cloro**, que pasa de "0" (en el Cl_2) a 1- (en el Cl^-)

REDOX - A-02

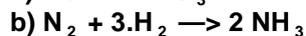
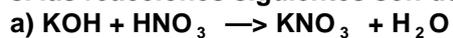
Indicar cual es el oxidante y cual es el reductor en los siguientes procesos de oxidación-reducción, sin ajustar: a) $\text{Al} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + \text{NH}_3$; b) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I Cl}$

RESOLUCIÓN



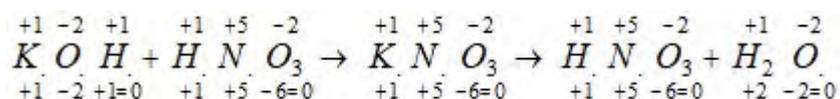
REDOX - A-03

Indicar si las reacciones siguientes son de oxidación-reducción:

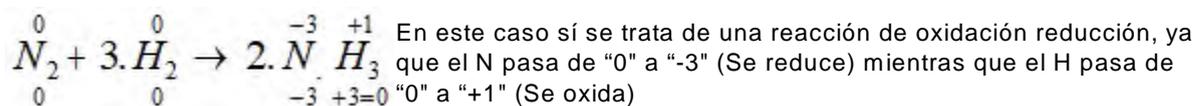


RESOLUCIÓN

Una reacción será de oxidación reducción cuando algunos de los elementos que intervienen en ella cambien su número de oxidación de los reactivos a los productos. Por tanto, hemos de determinar los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en las dos reacciones, y si existen elementos que cambien, será de oxidación reducción:



No es de oxidación reducción ya ningún elemento cambia su número de oxidación. Se trata de una reacción ácido-base



REDOX - B-01

Como reductor relativamente suave se utiliza mucho una disolución saturada de SO_2 gaseoso. ¿Cuáles de los siguientes iones se reducirían según se indica con la disolución saturada anterior? ¿por qué?

- Fe^{3+} a Fe^{2+}

- Cu^{2+} a Cu^+

- Sn^{4+} a Sn^{2+}

Datos: E° : $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2 = 0,20 \text{ V}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,158 \text{ V}$; $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

Cualquier sustancia se comportará como oxidante frente a cualquier otra cuyo potencial normal de reducción sea más bajo, por tanto, el SO_2 será reductor frente a cualquier ion cuyo potencial de reducción sea mayor, en este caso, solamente el Fe^{3+} oxidará al SO_2 pues los potenciales de los otros dos iones son menores que los del SO_2 .

REDOX - B-02

a) Determine si, en condiciones estándar, es posible oxidar el ion ferroso mediante ácido nítrico, que se reduciría hasta óxido nítrico (NO).

b) Ajuste el proceso redox por el método del ión electrón.

DATOS: Potenciales estándar de reducción: $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) / \text{Fe}^0(\text{sol}) = -0,44 \text{ V}$. $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) / \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) = 0,77 \text{ V}$;
 $\text{NO}_3^-(\text{ac}) / \text{NO}(\text{g}) = 0,96 \text{ V}$.

RESOLUCIÓN:

Para predecir un determinado proceso redox, tenemos que comparar los potenciales normales de reducción de las especies que intervienen.

En este caso, si ponemos en contacto el ácido nítrico con el ion Fe^{2+} , podrían suceder dos cosas: que el hierro(II) se comportara como oxidante, pasando él a Fe^0 ($E = -0,44 \text{ v}$) pero para ello tendría que oxidar al ion Nitrato (NO_3^-) lo cual no es posible ya que éste se encuentra en su estado de oxidación máximo.

La otra opción es que el ion nitrato (NO_3^-) fuera el oxidante, pasando a NO ($E = 0,96 \text{ v}$) y para ello tendría que oxidar al hierro(II) hasta hierro(III) ($E = 0,77 \text{ v}$) lo cual SÍ ES POSIBLE, ya que su potencial es mayor que el del hierro. Por tanto el hierro(II) se oxidará a hierro(III) al tratarlo con ác. Nítrico.

La reacción que tiene lugar es: $\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}$

Las semirreacciones correspondientes al oxidante y reductor son:

OXIDANTE: $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

REDUCTOR: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$

Para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, multiplicamos la segunda por 3:

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

$3.\text{Fe}^{2+} \rightarrow 3.\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^-$

 $3.\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 3.\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$, que es la reacción iónica que tiene lugar

REDOX - B-03

Partiendo de los siguientes potenciales estándar de reducción a 298 K: $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,15 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.

- Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción para los sistemas: **Cu/ácido clorhídrico y Cu/ácido nítrico.**
- Indique cuál de los ácidos clorhídrico 1 M o nítrico 1 M oxidará al cobre metálico hasta Cu^{2+} en condiciones estándar e indique quién es el oxidante y quién el reductor.

RESOLUCIÓN

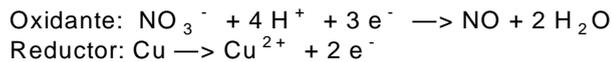
En el caso del HCl, los iones presentes en la disolución son los procedentes de su disociación:

$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, por lo que el Cu solamente podrá ser oxidado por el H^+ . Para que esto suceda, el potencial normal de reducción debe ser mayor el del sistema H^+/H_2 que el del sistema Cu^{2+}/Cu , y dado que esto no es así, en este caso **no se producirá reacción alguna entre el Cu y el HCl**

En el caso del ác. Nítrico: HNO_3 , los iones presentes en la disolución serán también los procedentes de su disociación:

$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$, por lo que el Cu en este caso el podrá ser oxidado tanto por el H^+ (Lo cual no va a suceder ya que el potencial del sistema Cu^{2+}/Cu es mayor que el del sistema H^+/H_2 , como hemos indicado antes) como por el ion nitrato NO_3^- , y en este caso **sí se producirá la oxidación** ya que el potencial del sistema NO_3^-/NO es mayor que el potencial del sistema Cu^{2+}/Cu .

En este caso las reacciones que tienen lugar son:



Por tanto, la oxidación del cobre la producirá el ác. Nítrico, pero no el ác. Clorhídrico

Para que esto suceda, el potencial normal de reducción debe ser mayor el del sistema H^+/H_2 que el del sistema Cu^{2+}/Cu , y dado que esto no es así, en este caso **no se producirá reacción alguna entre el Cu y el HCl**

REDOX - B-04

Prediga lo que ocurrirá cuando:

a) Una punta de hierro se sumerge en una disolución acuosa de CuSO_4 . (hasta 0,6 puntos)

b) Una moneda de níquel se sumerge en una disolución de HCl . (hasta 0,7 puntos)

c) Un trozo de potasio sólido se sumerge en agua. (hasta 0,7 puntos)

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = + 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = - 0,24 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}^0) = - 2,93 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

Cuando se ponen en contacto distintas sustancias, puede predecirse si van a reaccionar comparando sus potenciales redox de reducción: Se reducirá (ganará electrones) aquella sustancia que tenga mayor potencial de reducción.

Así, en los tres casos que nos ofrecen, tenemos:

a) Al sumergir una punta de hierro en una disolución de sulfato de cobre, se ponen en contacto Hierro metálico (Fe^0) con iones Cu^{2+} . Dado que el potencial del $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($v = + 0,34 \text{ v}$) es mayor que el del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ ($v = - 0,44 \text{ v}$), el Cu^{2+} ganará 2 electrones y se convertirá en Cu^0 a costa del Fe^0 , que los perderá para convertirse en Fe^{2+} .

La reacción que tiene lugar es: $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 \longrightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$

B) Al introducir una moneda de níquel en una disolución de HCl , se ponen en contacto Níquel metálico (Ni^0) con iones H^+ procedentes de la disociación del HCl . Dado que el potencial del par H^+/H_2 ($v = + 0,00 \text{ v}$) es mayor que el del sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ ($v = - 0,24 \text{ v}$), el H^+ ganará 1 electrones y se convertirá en H^0 , que posteriormente originará la molécula de H_2 a costa del Ni^0 , que los perderá para convertirse en el ion Ni^{2+} .

La reacción que tiene lugar es: $\text{H}^+ + \text{Ni}^0 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Ni}^{2+}$

C) Al introducir un trozo de potasio en agua H_2O , se ponen en contacto Potasio metálico (K^0) con iones H^+ procedentes de la disociación del H_2O . Dado que el potencial del par H^+/H_2 ($v = + 0,00 \text{ v}$) es mayor que el del sistema K^+/K^0 ($v = - 2,93 \text{ v}$), el H^+ ganará 1 electrones y se convertirá en H^0 , el cual posteriormente originará la molécula de H_2 a costa del K^0 , que los perderá para convertirse en el ion K^+ .

La reacción que tiene lugar es: $2 \text{H}^+ + 2 \text{K}^0 \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{K}^+$

REDOX - B-05

Indicar cuál es el oxidante y cuál es el reductor en el siguiente proceso de oxidación-reducción sin ajustar: $I_2 + Cl_2 \rightarrow ICl$. Escribir las semirreacciones de oxidación-reducción.

RESOLUCIÓN

De los dos elementos dados, el más oxidante es el cloro, pues se trata del más electronegativo de los dos: ambos pertenecen al mismo grupo, los Halógenos, pero el Cloro está situado más arriba.

La reacción de reducción del Cloro es: $Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$

La reacción de oxidación del Yodo es: $I_2 \rightarrow 2 I^+ + 2 e^-$

Y por tanto, la reacción global de ambos, obtenida al sumar las dos anteriores, es



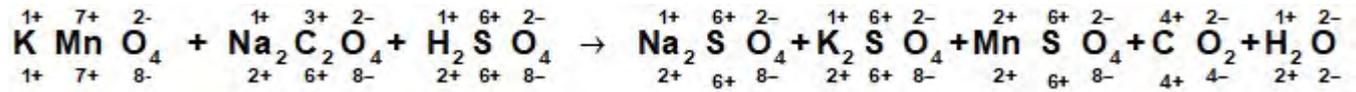
REDOX - C-01

Ajuste la siguiente reacción por el método del cambio de valencia:

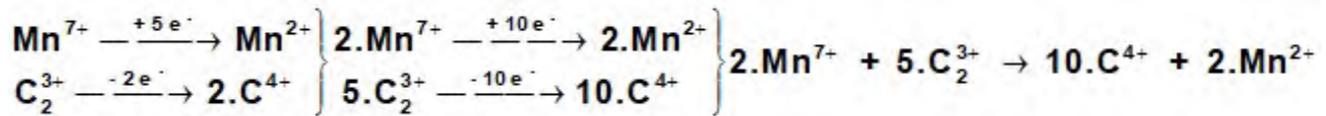


RESOLUCIÓN

La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:



Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn^{7+} a Mn^{2+} y el C, que pasa de C^{3+} a C^{4+} , de manera que las semirreacciones son:



y estos coeficientes se sustituyen en la reacción inicial, colocando sucesivamente y en este orden los correspondientes a aquellos elementos que no han intervenido en el proceso de transferencia de electrones: K, Na, S y finalmente el H y O del agua, con lo que la reacción nos queda:



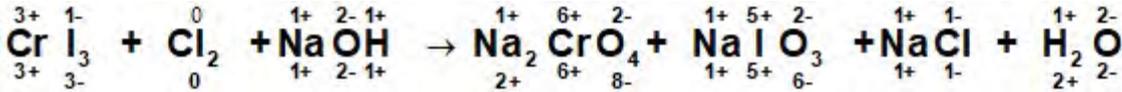
REDOX- C-02

Ajuste la siguiente reacción por el método del cambio de valencia:



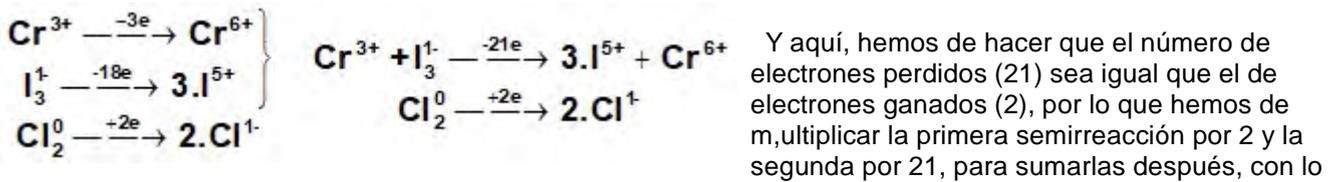
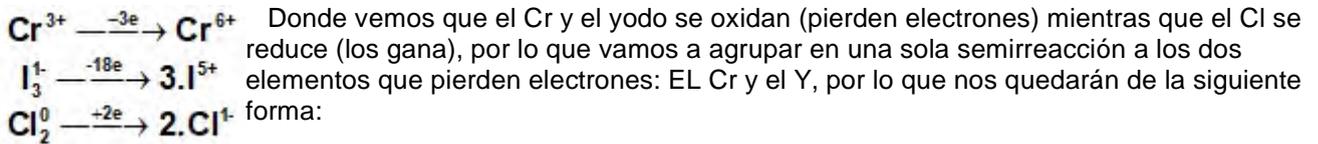
RESOLUCIÓN:

Hemos de determinar, ante todo, qué elementos cambian de valencia al producirse la reacción:

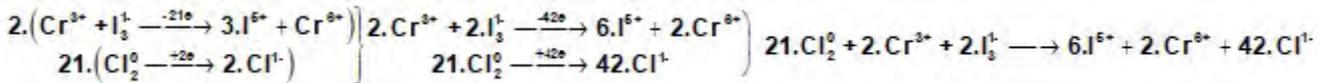


donde vemos que cambian de valencia El Cr: desde 3+ a 6+
 El I desde 1- a 5+
 El Cl desde 0 a 1-

Escribimos ahora las reacciones correspondientes a esos tres elementos:



que nos quedarán:



y estos números se llevan a la reacción inicial, ajustando después aquellos elementos que no han intervenido en la reacción, dejando para último lugar el H y el O



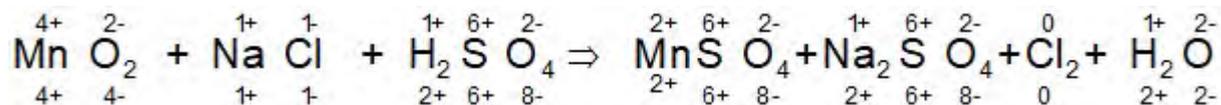
REDOX- C-03

Ajuste la siguiente reacción por el método del ion-electrón:

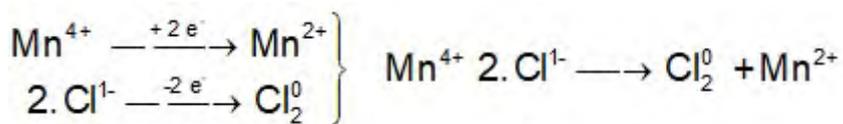


RESOLUCIÓN

Se escribe la reacción y se identifican los elementos que cambian de valencia:



Cambian de valencia el Mn (pasa de 4+ a 2+) y el Cloro (pasa de 1- a 0), los cuales al describir sus semirreacciones vemos que el Mn gana dos electrones (es el oxidante) mientras que el Cl pierde otros dos (es el reductor), por lo que al sumarlas (hemos de tener en cuenta que no hace falta multiplicarlas por ningún número ya que el número de electrones perdidos por el Cl es igual ya al de electrones ganados por el Mn)

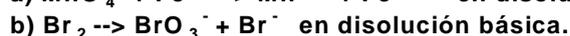
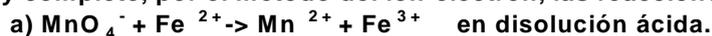


y estos coeficientes se llevan a la reacción original, ajustando después el Na, a continuación el S y finalmente el O y el H, quedándonos finalmente la reacción así:



REDOX – C-04

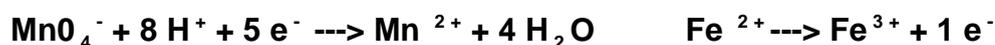
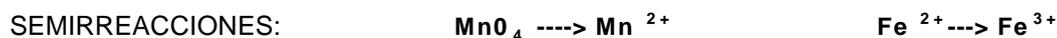
Ajuste y complete, por el método del ión-electrón, las reacciones:



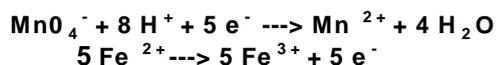
RESOLUCIÓN

A) Dado que se trata de una reacción en medio ácido, en los reactivos, además de los iones que nos indican, habrá protones (H^+) y en los productos de la reacción, aparecerá agua (H_2O) los cuales nos aparecerán cuando ajustemos esa reacción por el método del ion electrón:

Para ajustar las reacciones que tienen lugar en medio ácido por el método del ion electrón, se ajustan primero los O añadiendo agua donde sea necesaria, después se ajustan los H añadiendo H^+ al miembro que las necesite, y finalmente se ajustan las cargas añadiendo electrones e^- en el miembro donde haya defecto de cargas negativas; Así nos quedarán:



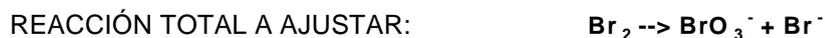
El ajuste de la reacción global se consigue haciendo que el nº de electrones perdidos (Fe) sea igual que el de electrones ganados (MnO_4^-) para lo cual hemos de multiplicar la segunda por 5, y finalmente sumar las dos semirreacciones:



b) Se trata de una reacción en medio básico, por lo que en los reactivos nos aparecerán iones hidróxido (OH^-) mientras que en los productos de reacción debemos tener (H_2O) los cuales nos aparecerán cuando ajustemos esa reacción por el método del ion electrón:

En este caso se trata, además, de una reacción de dismutación en la cual un reactivo (Br_2) se oxida a ion bromato (BrO_3^-) y simultáneamente se reduce a ion bromuro (Br^-).

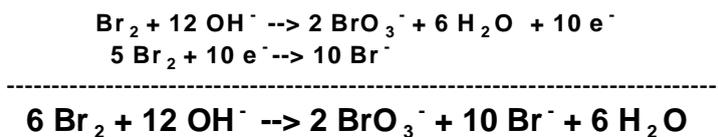
Para ajustar la reacción en medio básico, hemos de ajustar primero el número de átomos de bromo, y después vamos a hacer las mismas operaciones que en el caso del medio ácido, pero la semirreacción en la que nos aparezca agua como reactivo y protones (H^+) como productos, hemos de corregirla sumándole a ambos miembros tantos iones hidróxido (OH^-) como protones tengamos; en este caso en el segundo miembro de la reacción nos quedarán H^+ y OH^- en igual número, que se combinarán para dar agua H_2O , la cual se simplifica después con la que tuviéramos en el primer miembro; después de realizado esto, ya tenemos las semirreacciones que hemos de sumar (en realidad este método no es exactamente así, pero resulta más sencillo de aplicar y, teniendo en cuenta que la corrección se hace en las semirreacciones, éstas nos quedarán correctamente expresadas):



SEMIRREACCIONES:

$\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^-$ $\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^-$ $\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{BrO}_3^- + \underline{12 \text{H}^+} + \underline{12 \text{OH}^-} + 10 \text{e}^-$ $\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{BrO}_3^- + \underline{12 \text{H}_2\text{O}} + 10 \text{e}^-$ $\text{Br}_2 + 12 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{BrO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{e}^-$	$\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^-$ $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$
--	---

Y son estas dos últimas las semirreacciones que hemos de sumar, pero para igualar el número de electrones perdidos en la primera de ellas al de ganados en la segunda, hemos de multiplicar aquella por 5, para que sean 10 los electrones intercambiados en cada una, momento en el cual podemos sumarlas ya:

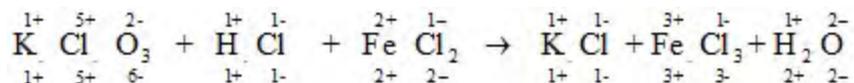


REDOX - C-05

Dada la reacción: $\text{KClO}_3 + \text{HCl} + \text{FeCl}_2 \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ajústela por el método del ión-electrón, indique el nombre de las sustancias que intervienen y explique como calcularla, si dispusiera de los datos, el peso equivalente del oxidante y del reductor

RESOLUCIÓN

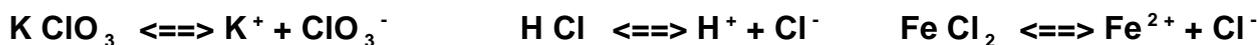
La reacción que tiene lugar, con los números de oxidación de cada elemento es:



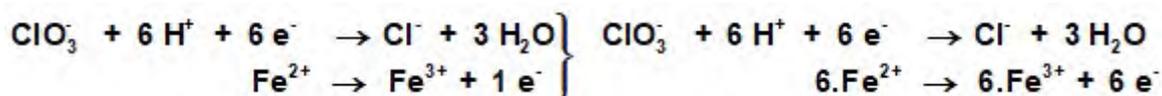
Los elementos que modifican su número de oxidación al producirse la reacción son :

- el Cl presente en el clorato de potasio, que pasa de 5+ a 1-
- el Fe que pasa de 2+ a 3+

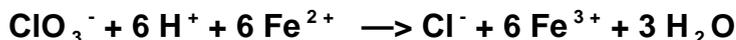
Las disociaciones de los compuestos que intervienen en la reacción son:



Las semirreacciones del oxidante (ClO_3^-) y del reductor (Fe^{2+}) son:



semirreacciones que, al sumarlas nos dan la reacción iónica total:



por lo que la reacción total es:



El peso equivalente de una sustancia que interviene en un proceso redox se determina dividiendo su peso molecular por la valencia, que en este caso es el número de electrones que intervienen en su semirreacción. En ambos casos es:

Oxidante: KClO_3 : Peso molecular = 122,5 ; N° de electrones de su semirreacción: 6
Peso equivalente = $122,5/6 = 20,417$ g/equivalente

Reductor: FeCl_2 : Peso molecular = 126,8 ; N° de electrones de su semirreacción = 1
Peso equivalente = $126,8/1 = 126,8$ g/equivalente

REDOX - C-06

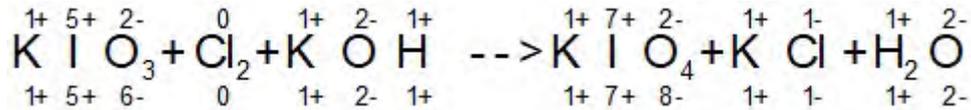
Ajuste la siguiente reacción por el método del ion electrón:

YODATO DE POTASIO + CLORO (Cl₂) + HIDRÓXIDO DE POTASIO →

→ PERYODATO DE POTASIO + CLORURO DE POTASIO + AGUA

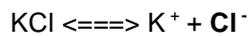
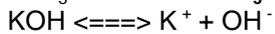
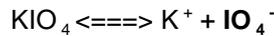
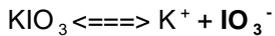
RESOLUCIÓN

Escribimos la reacción determinando los números de oxidación de todos los elementos que forman parte de los compuestos que intervienen en la reacción para determinar cuales son los que cambian:

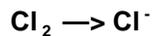
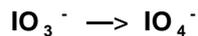


donde podemos ver que modifican su número de oxidación el Yodo (pasa de 5+ a 7+) y el Cl (pasa de 0 a 1-)

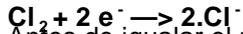
Los equilibrios de disociación de los ácidos, bases y sales que intervienen en el proceso son:



de donde tomamos los iones en los cuales se encuentran los elementos que modifican su n° de oxidación para escribir las correspondientes semirreacciones, que son:



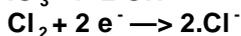
Ajuntamos estas semirreacciones añadiendo H₂O donde se necesite oxígeno, después, se añaden H⁺ en el miembro donde se necesite Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, con lo que nos quedan:



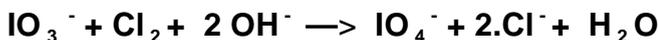
Antes de igualar el n° de electrones ganados al de perdidos, hemos de tener en cuenta que esta reacción tiene lugar en medio básico, por lo que no intervienen H⁺. Para corregirlo, en la primera semirreacción, que es en la única en la cual aparecen los protones, añadimos a ambos miembros de la misma tantos OH⁻ como protones haya, formándose H₂O con los H⁺ presentes, la cual simplificamos, y nos queda:



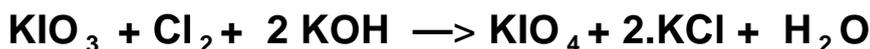
y de esta forma las dos semirreacciones nos quedan:



dado que en estas reacciones el n° de electrones ganados por el Cloro (oxidante) es el mismo que pierde el yodato (reductor), sumamos ambas, y nos queda ya la reacción iónica total, que es:



y estos coeficientes se llevan a la reacción inicial, ajustando después aquellos elementos que no han intervenido en la reacción iónica:

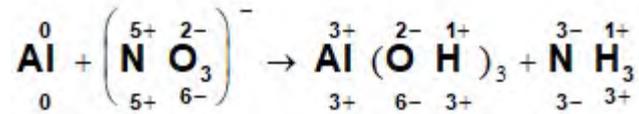


REDOX - C-07

Indicar cuál es el oxidante y cuál el reductor en el siguiente proceso de oxidación-reducción, sin ajustar:
 $\text{Al} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + \text{NH}_3$. Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción. *

RESOLUCIÓN

Los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en la reacción son:



En la cual vemos que el oxidante es el ion NITRATO: (NO_3^-) , mientras que el reductor es el ALUMINIO

Las semirreacciones correspondientes a ambos son:

$\text{Al} \rightarrow \text{Al(OH)}_3$ $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$	Las cuales, una vez ajustadas, quedan:	$\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$ $\text{NO}_3^- + 9 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
--	--	--

Para igualar los electrones, multiplicamos la 1ª por 5 y la segunda por 3, sumándolas a continuación para obtener la reacción iónica total:

$5 \text{Al} + 15 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{Al(OH)}_3 + 15 \text{H}^+ + 15 \text{e}^-$ $3 \text{NO}_3^- + 27 \text{H}^+ + 15 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{NH}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$	$5 \text{Al} + 3 \text{NO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{NH}_3 + 5 \text{Al(OH)}_3$
---	--

REDOX - C-08

Dada la reacción:

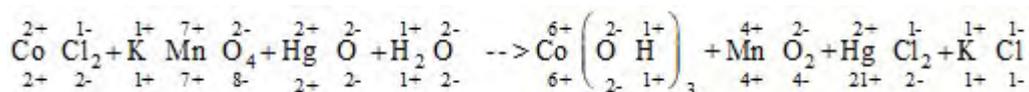


- Ajústela por el método del ion electrón, escribiendo las semirreacciones del oxidante y reductor, así como la reacción iónica total
- Ajuste la reacción global

RESOLUCIÓN

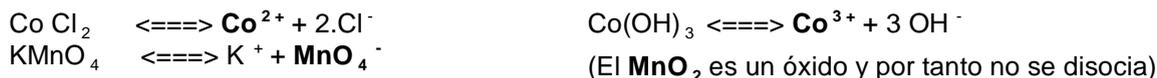


Escribimos la reacción determinando los números de oxidación de todos los elementos que forman parte de los compuestos que intervienen en la reacción para determinar cuales son los que cambian:

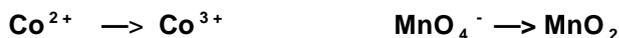


donde podemos ver que modifican su número de oxidación el Cobalto (pasa de 2+ a 3+) y el Mn (pasa de 7+ a 2+)

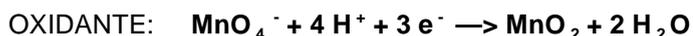
Los equilibrios de disociación de los ácidos, bases y sales que intervienen en el proceso son:



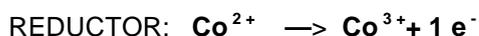
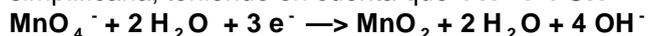
de donde tomamos los iones en los cuales se encuentran los elementos que modifican su n° de oxidación para escribir las correspondientes semirreacciones, que son:



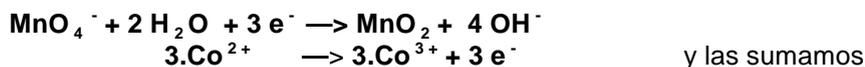
Ajuntamos estas semirreacciones añadiendo H₂O donde se necesite oxígeno, después, se añaden H⁺ en el miembro donde se necesite Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, con lo que nos quedan:



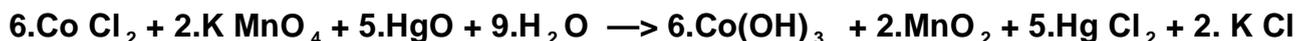
pero como no tiene lugar en medio ácido, hemos de eliminar los H⁺ añadiéndole a cada miembro de la misma 4 OH⁻ por lo que queda: $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$ y al simplificarla, teniendo en cuenta que $4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- = 4\text{H}_2\text{O}$:



Para igualar el n° de electrones ganados al de perdidos, multiplicamos la segunda por 3



Para ajustar ahora la reacción global, hemos de llevar estos coeficientes a la misma, pero hemos de "arreglar" antes algunos coeficientes, ya que el Co³⁺ se encuentra en el mismo compuesto que los OH⁻ y que el Oxígeno no ha quedado ajustado ya que también está presente en el HgO, por lo que hemos de añadir más cantidad de agua, y dado que en el agua, los H están como H₂, si pusieramos 3 Co(OH)₃, necesitaremos 9 H, es decir 9/2 H₂O lo cual nos implicaría 9/2 de átomos de Oxígeno, lo cual no puede ser, por lo que hemos de multiplicar los coeficientes del Mn y Co por 2, ajustando después "a ojo" todos los demás, dejando para los últimos el Hg, Cl y K, que no intervienen en la reacción iónica:



que es ya la reacción global ajustada.

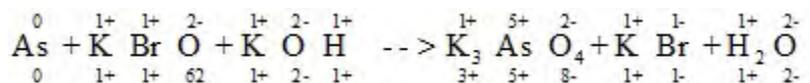
REDOX - C-09

Ajustar la siguiente reacción empleando el método del ion-electrón:



RESOLUCIÓN

Escribimos la reacción determinando los números de oxidación de todos los elementos que forman parte de los compuestos que intervienen en la reacción para determinar cuales son los que cambian:



donde podemos ver que cambian su número de oxidación el Bromo (pasa de 1+ a 1-) y el As (pasa de 0 a 5+)

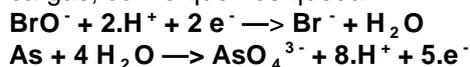
Los equilibrios de disociación de los ácidos, bases y sales que intervienen en el proceso son:



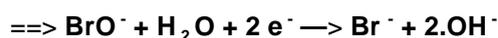
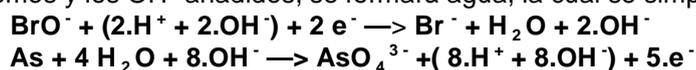
de ahí tomamos los iones en los cuales se encuentran los elementos que modifican su n° de oxidación para escribir las correspondientes semirreacciones, que son:



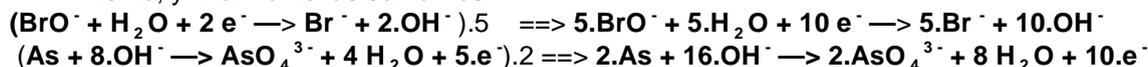
Ajuntamos estas semirreacciones añadiendo H₂O donde se necesite oxígeno, después, se añaden H⁺ en el miembro donde se necesite Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, con lo que nos quedan:



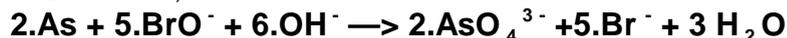
Pero dado que la reacción tiene lugar el medio básico, se añade a cada miembro de cada reacción tantos OH⁻ como H⁺ existan en la reacción, de esta forma, con los H⁺ que tenemos y los OH⁻ añadidos, se formará agua, la cual se simplifica si es posible:



Y estas dos últimas son las semirreacciones que tienen lugar, por lo que multiplicamos la primera por 5 y la segunda por 2 para que el n° de electrones ganados y perdidos sea el mismo, y finalmente las sumamos:



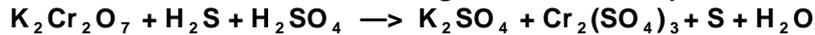
Las cuales, una vez sumadas, nos dan la reacción iónica total:



Y la reacción completa es: $2\text{As} + 5\text{KBrO} + 6\text{KOH} \longrightarrow 2\text{K}_3\text{AsO}_4 + 5\text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}$

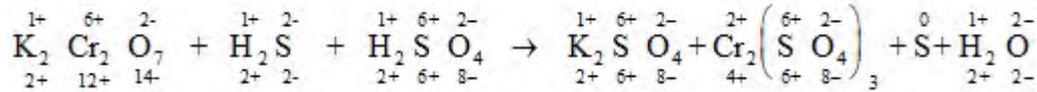
REDOX - C-10

Ajustar mediante el método del ion-electrón la siguiente reacción química:

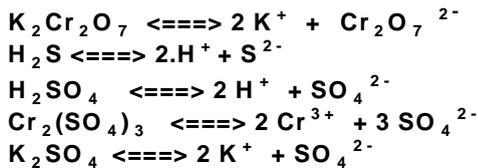


RESOLUCIÓN

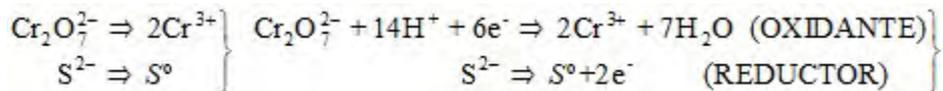
La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:



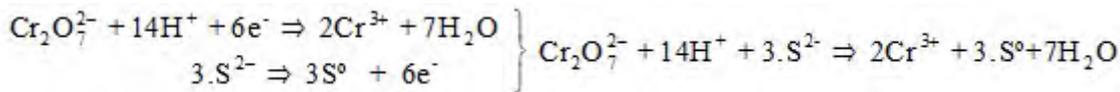
Donde, al disociar los diferentes reactivos y productos disociables (ácidos, bases y sales), tenemos:



Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Cr, que pasa de Cr^{2+} a Cr^{3+} y el S, que pasa de S^{2-} a S^0 , y se escogen los iones en los cuales se encuentran, escribiendo las correspondientes semirreacciones y se ajustan, añadiendo H_2O para ajustar el oxígeno, H^+ para ajustar el Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, que dándonos:



Para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, debe multiplicarse la segunda semirreacción por 3, tras lo cual se suman ambas para obtener la reacción iónica total:



y estos coeficientes se llevan ya a la reacción completa, en la cual solamente hay que ajustar, si es necesario, el número de átomos de aquellos elementos que no intervienen en la reacción redox: S y K, teniendo en cuenta, además, que los 14 H^+ proceden tanto del H_2S , como del H_2SO_4 ; así la reacción completa ajustada es:



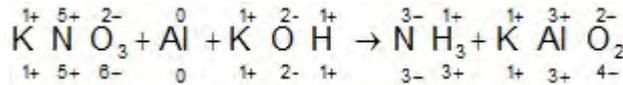
REDOX - C-11

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

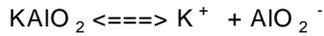
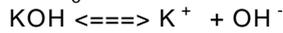
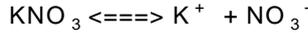


RESOLUCIÓN

Los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en la reacción son:



Las disociaciones de los ácidos, bases y sales son



En la cual vemos que cambian de valencia el NITROGENO y el ALUMINIO

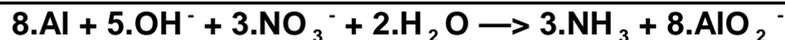
Las semirreacciones correspondientes a los iones que contienen a los átomos que cambian su valencia sonambos son:

$\text{Al} \rightarrow \text{AIO}_2^-$ $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$	Las cuales, una vez ajustadas, quedan:	$\text{Al} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AIO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$ $\text{NO}_3^- + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
---	--	---

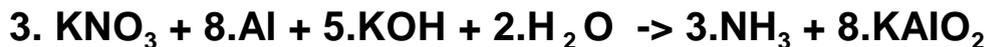
Pero dado que el proceso tiene lugar en medio básico, hemos de eliminar los H^+ , para lo cual añadimos a cada miembro de cada semirreacción tantos OH^- como H^+ haya, de manera que los H^+ existentes se combinarán con los OH^- añadidos para formar agua, que después se simplifica, así:

$\text{Al} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{AIO}_2^- + (4 \text{H}^+ + 4 \text{OH}^-) + 3 \text{e}^-$ $\text{NO}_3^- + (9 \text{H}^+ + 9 \text{OH}^-) + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 9 \text{OH}^-$	$\text{Al} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{AIO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-$ $\text{NO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 9 \text{OH}^-$
---	---

Y para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, multiplicamos la primera de ellas por 8 y la segunda por tres, sumando ambas después para obtener la reacción iónica total



Y estos coeficientes se llevan a la reacción dada:

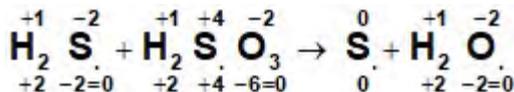


REDOX - C-12

La reacción entre el ácido sulfhídrico y el ácido sulfuroso produce azufre y agua. Ajuste dicha reacción por el método del ion electrón: $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

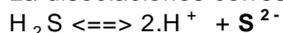
RESOLUCIÓN

Los números de oxidación de los elementos que intervienen en esta reacción son:

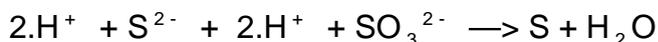


en ella vemos que cambia su número de oxidación el S (pasa por una parte de S^{-2} a S^0 y por otra, pasa de S^{+4} a S^0)

La disociaciones correspondientes a las sustancias disociables son::



$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2.\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$, por lo que la reacción, escrita con las sustancias ya disociadas, es:

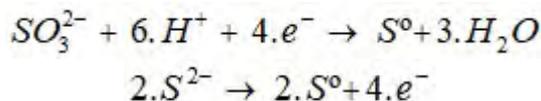


Las semirreacciones correspondientes al oxidante y al reductor son: $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \\ \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \end{array} \right.$, las cuales hay

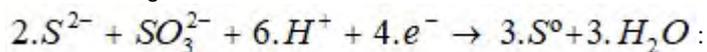
que ajustar: **Oxidante:** $\text{SO}_3^{2-} + 6.\text{H}^+ + 4.e^- \rightarrow \text{S}^0 + 3.\text{H}_2\text{O}$

Reductor: $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 + 2.e^-$

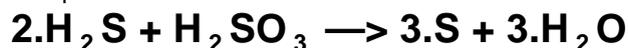
Para igualar el nº de electrones, multiplicamos la segunda por 2, y nos quedará:



Y la reacción iónica global es la suma de estas dos semirreacciones:



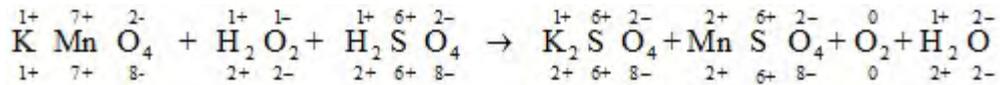
y por lo tanto la reacción completa es:



REDOX C-13

Completar y ajustar, por el método del ion-electrón, la reacción entre el permanganato potásico y el agua oxigenada, en presencia de ácido sulfúrico, para dar, entre otras sustancias, sulfato manganoso y oxígeno molecular, indicando quién actúa como oxidante y quién como reductor.

La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:

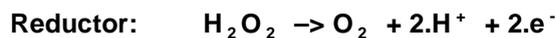


Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn^{7+} a Mn^{2+} y el O, que pasa de O^{1-} a O^0 , Por ello, disociamos los compuestos en los cuales se encuentran estos elementos que cambian su número de oxidación:

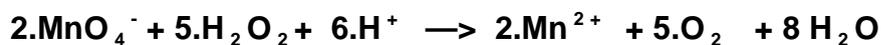
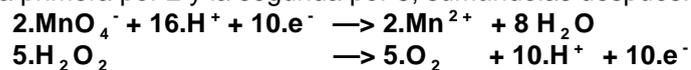


Tanto el H_2O_2 como el O_2 no se disocian.

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Para igualar el número de electrones ganados por el oxidante al de perdidos por el reductor, multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 5, sumándolas después:



y estos coeficientes se sustituyen en la reacción inicial,

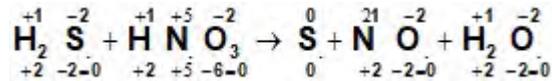


REDOX - C-14

Completar y ajustar por el método del ion electrón la reacción entre los ácidos nítrico y sulfhídrico, para dar azufre y óxido de nitrógeno (II).

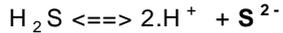
RESOLUCIÓN

Los números de oxidación de los elementos que intervienen en esta reacción son:



en ella vemos que cambia su número de oxidación el S (pasa de S^{-2} a S^0) y el N (pasa de N^{+5} a N^{+2})

La disociaciones correspondientes a las sustancias disociables son:



$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$, por lo que la reacción, escrita con las sustancias ya disociadas, es:

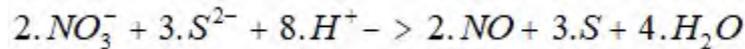
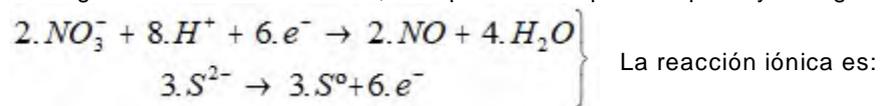


Las semirreacciones correspondientes al oxidante y al reductor son: $\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} \\ \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \end{array} \right.$, las cuales hay

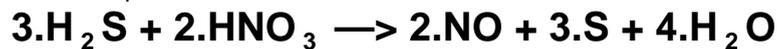
que ajustar: **Oxidante:** $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Reductor: $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{e}^-$

Para igualar el n° de electrones, multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 3, y nos quedará:



y por lo tanto la reacción completa es:



REDOX - D-01

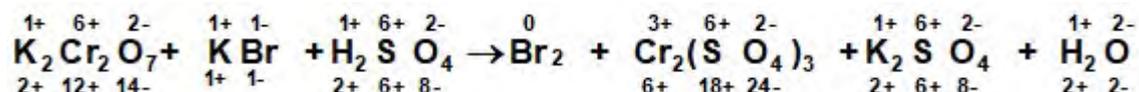
Completar y ajustar, por el método del ión electrón, la formación de bromo a partir de bromuro potásico, mediante la acción del dicromato potásico que, en presencia de ácido sulfúrico, pasa a sal crómica, indicando además cual es agente oxidante y cual el reductor.

RESOLUCIÓN

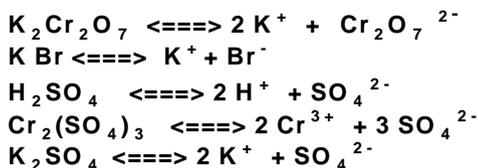
La reacción completa que tiene lugar es:



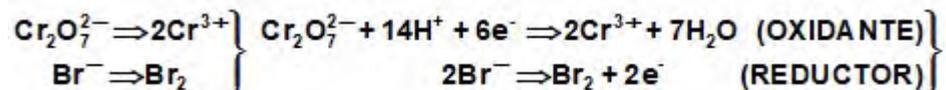
en la cual se deben determinar los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en ella:



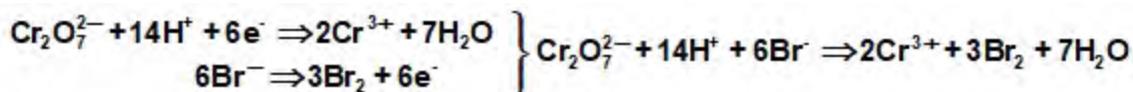
Donde, al disociar los diferentes reactivos y productos disociables (ácidos, bases y sales), tenemos:



Se determinan los elementos que modifican su número de oxidación en el transcurso de la reacción, y que son: el Cr, que pasa de 6+ a 3+ y el Br, que pasa de 1- a 0, y se escogen los iones en los cuales se encuentren, escribiendo las correspondientes semirreacciones y se ajustan, añadiendo H_2O para ajustar el oxígeno, H^+ para ajustar el Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, que dándonos:



Para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, debe multiplicarse la segunda semirreacción por 3, tras lo cual se suman ambas para obtener la reacción iónica total:



y estos coeficientes se llevan ya a la reacción completa, en la cual solamente hay que ajustar, si es necesario, el número de átomos de aquellos elementos que no intervienen en la reacción redox: S y K:

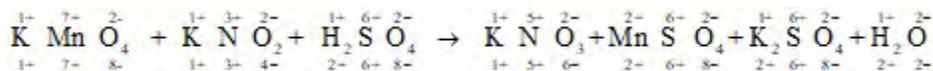


REDOX - D-02

La valoración de una disolución de nitrito de potasio se hace con permanganato de potasio en medio ácido sulfúrico, obteniéndose el correspondiente nitrato de potasio y sulfato de manganeso(II), además de algo de sulfato de potasio. Ajusta la correspondiente reacción por el método del ion electrón, escribiendo las semirreacciones correspondientes al oxidante y al reductor, así como las reacciones iónica y total.

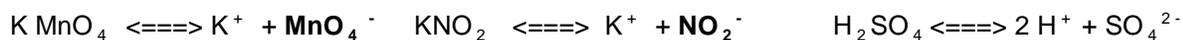
RESOLUCIÓN

La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:

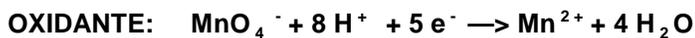


Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn⁷⁺ a Mn²⁺ y el N, que pasa de N³⁺ a N⁵⁺.

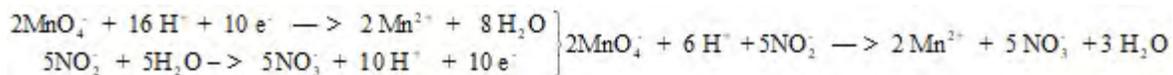
Las disociaciones de los ácidos, bases y/o sales son:



Y las semirreacciones que tienen lugar son



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 5, y la primera por 2, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:

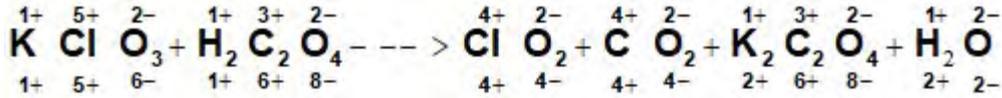


REDOX - D-03

Al calentar clorato de potasio (KClO_3) con ácido oxálico ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$), se forma dióxido de cloro (ClO_2), dióxido de carbono (CO_2), oxalato potásico ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y agua. Ajustar la reacción por el método del ion-electrón e indicar cual es el agente oxidante y el reductor.

RESOLUCIÓN

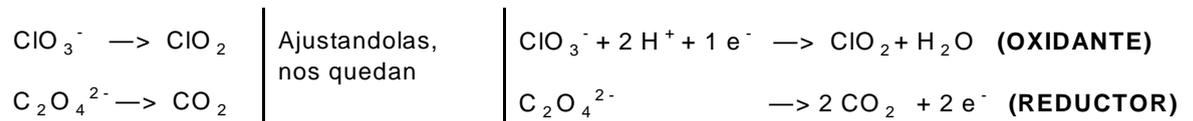
La reacción completa que tiene lugar es: $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 El primer paso es determinar los números de oxidación de todos los elementos que intervienen para identificar cuales cambian su n° de oxidación. Estos números son:



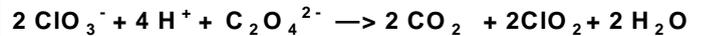
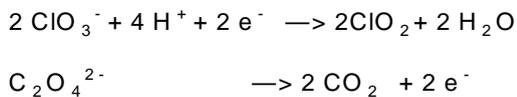
Donde vemos que cambian su número de oxidación el Cl (pasa de 5+ a 4+) y el C (pasa de 3+ a 4+).

Algunos de los compuestos que intervienen: ácidos, bases o sales se disocian, por lo que realmente en la reacción redox quienes intervienen son los iones no los compuestos enteros, por lo que hemos de disociarlos; en esta reacción solamente se disocian: KClO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 $\text{KClO}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Las semirreacciones que tienen lugar son, por tanto



Y para igualar el n° de electrones entre ambas, multiplicamos la primera por 2, y después las sumamos para obtener la reacción iónica total:



Y para obtener la reacción completa, llevamos a ella estos coeficientes



El agente **OXIDANTE** es el KClO_3

El agente **REDUCTOR** es el $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

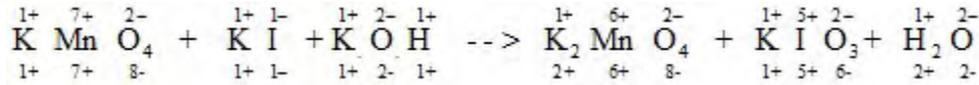
REDOX - D-04

La reacción entre el permanganato de potasio y el yoduro de potasio en presencia de hidróxido de potasio conduce a la formación de manganato de potasio (tetraoxomanganato(VI) de potasio), yodato de potasio y agua.

Ajusta la reacción por el método del ion-electrón, identificando las semirreacciones correspondientes al oxidante, al reductor, la reacción iónica y la reacción total

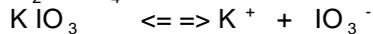
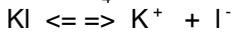
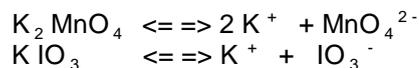
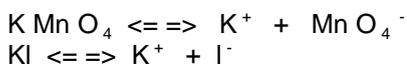
RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:

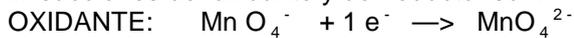


Donde vemos que cambian su número de oxidación el Manganese y el Yodo

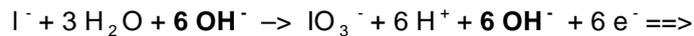
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



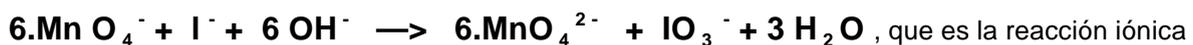
Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



REDUCTOR $\text{I}^- + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$ pero como el proceso tiene lugar en medio básico, hemos de eliminar todos los H^+ para lo cual le añadimos a cada miembro de esta última tantos OH^- como H^+ haya, con los que se formará agua, simplificando a continuación la reacción resultante:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos la primera por 6, dejando la segunda como está, con lo que nos quedan:



La reacción total se obtiene de sustituir los coeficientes en ella, quedandonos:



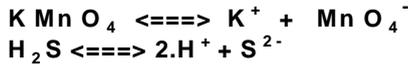
REDOX - D-05

El permanganato de potasio, en medio ácido, es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno a azufre pasando el permanganato a ión manganeso (II).

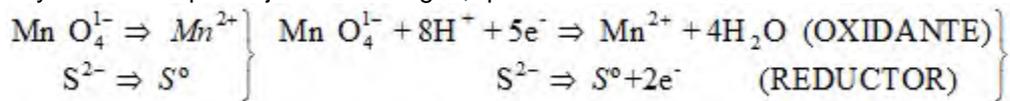
- Ajuste la reacción iónica por el método del ión-electrón indicando la especie que se oxida y la que se reduce.
- Suponiendo que el ácido empleado es el ácido sulfúrico, complete la reacción que tiene lugar.

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar con los únicos datos que nos dan es: $\mathbf{K MnO_4 + H_2S + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + S}$,
Donde solamente hemos de disociar aquellos compuestos que no lo están, y que son:



Donde, tal como nos indican, cambia el $\mathbf{Mn O_4^-}$ hasta $\mathbf{Mn^{2+}}$ y el S, que pasa de $\mathbf{S^{2-}}$ a $\mathbf{S^0}$, escribiendo las correspondientes semirreacciones y se ajustan, añadiendo $\mathbf{H_2O}$ para ajustar el oxígeno, $\mathbf{H^+}$ para ajustar el Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, que dándonos:



Para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, debe multiplicarse la primera semirreacción por 2 y la segunda semirreacción por 5, tras lo cual se suman ambas para obtener la reacción iónica total:



y esta es la reacción iónica total.

Dado que nos indican que se utiliza el ácido sulfúrico, todos los protones del primer miembro que no procedan del $\mathbf{H_2S}$, los aportará el ácido sulfúrico, en cual dará también las correspondientes sales en los productos de reacción con los cationes que se forman (los $\mathbf{Mn^{2+}}$ procedentes de la reducción del permanganato, y los $\mathbf{K^+}$ que formaban parte también de dicho compuesto) así, tendremos la siguiente reacción completa:



REDOX D-06

El sulfito sódico, Na₂SO₃, reacciona con el permanganato potásico, K MnO₄, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos MnSO₄ y Na₂SO₄.

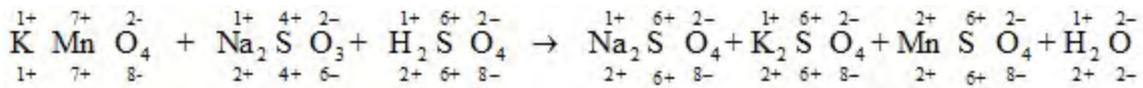
- a) Escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción.
- b) Ajuste, por el método del ión-electrón, las reacciones iónica y molecular

SOLUCIÓN

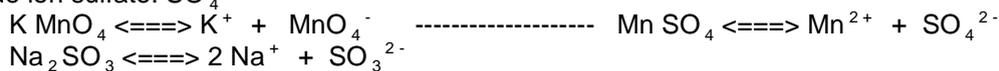
Los reactivos son, como nos indican, Na₂SO₃, K MnO₄ y H₂SO₄, mientras que los productos de la reacción serán: Mn SO₄ y Na₂SO₄, que también nos lo indican, y deberá formarse también K₂SO₄ pues hay K en los reactivos aunque no intervenga en el proceso redox, además de agua, si esta es necesaria. Por tanto la reacción será:



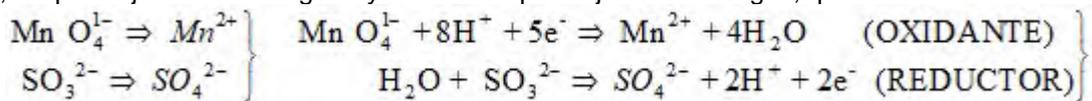
La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:



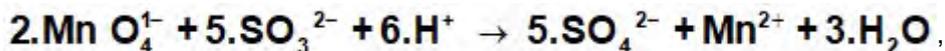
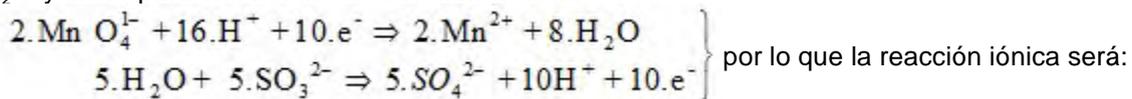
Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn⁷⁺ a Mn²⁺ y el S, que pasa de S⁴⁺ a S⁶⁺, por lo que vamos a disociar los compuestos en los que se encuentran, aunque en el caso del S⁶⁺, se encuentra en cualquiera de los compuestos es la forma de ion sulfato: SO₄²⁻



Escribimos las correspondientes semirreacciones que se ajustan, añadiendo H₂O para ajustar el oxígeno, H⁺ para ajustar el Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, quedándonos:



Para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, debe multiplicarse la primera semirreacción por 2 y la segunda semirreacción por 5, tras lo cual se suman ambas, simplificando el H₂O y el H⁺ para obtener la reacción iónica total:



y trasladando estos coeficientes a la reacción total, en la que hemos de ajustar "a ojo" el Na y el K, pues no intervienen en el proceso redox, nos quedará:

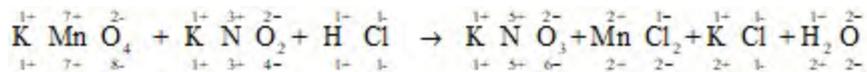


REDOX - D-07

Completar y ajustar, por el método del ion electrón, la reacción que se produce al tratar nitrito potásico con permanganato potásico en medio clorhídrico.

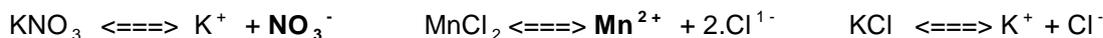
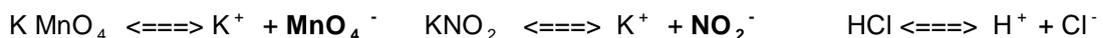
RESOLUCIÓN

La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:

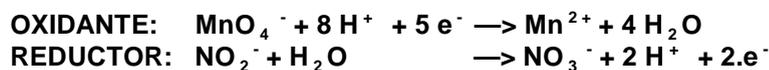


Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn⁷⁺ a Mn²⁺ y el N, que pasa de N³⁺ a N⁵⁺.

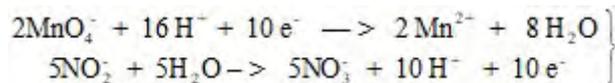
Las disociaciones de los ácidos, bases y/o sales son:



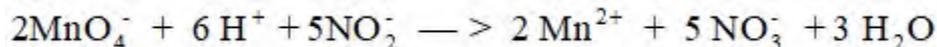
Y las semirreacciones que tienen lugar son



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos esta por 5, y la primera por 2, con lo que nos quedan:



La reacción iónica es:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:

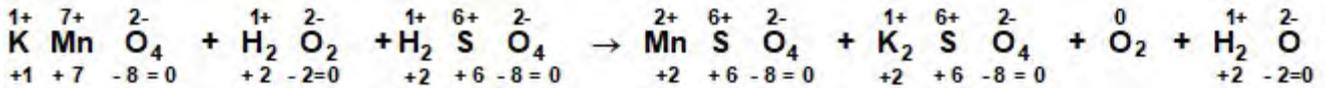


REDOX D-08

En disolución acuosa y en medio ácido sulfúrico, el permanganato de potasio reacciona con el peróxido de hidrógeno dando Mn(II), oxígeno y agua. A) Ajustar la reacción por el método del ion-electrón indicando las especies oxidantes y reductoras. B) Calcular cuantos moles de peróxido de hidrógeno se necesitan para obtener 1 litro de oxígeno medido en Condiciones Normales

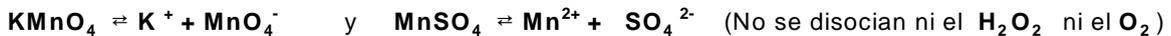
RESOLUCIÓN:

A. Se identifican los elementos que cambian su número de oxidación, determinando los números de oxidación que tienen todos los elementos en los compuestos que aparecen en la ecuación, tanto en los reactivos como en los productos:



en la cual vemos que cambia el número de oxidación el Mn (pasa de 7+ a 2+) y el Oxígeno (pasa de 1- a 0), ya que cambia el oxígeno que está presente en el H₂O₂ el cual pasa a O₂, pues debe suponerse que los demás oxígenos existentes en los reactivos con número de oxidación 2- continúan con 2- en los productos de reacción.

B. Se disocian los compuestos en los cuales se encuentren los elementos que cambian su número de oxidación (debe tenerse en cuenta que solamente se disocian los ácidos, las bases y las sales)



C. Se escribe la reacción solamente con los iones y/o compuestos sin disociar que contengan a los elementos que cambian su número de oxidación. Asimismo, si la reacción transcurre en medio ácido, debe añadirse H⁺ en los reactivos, aunque si no se hace, cuando se ajuste la reacción, nos aparecerán esos iones H⁺:

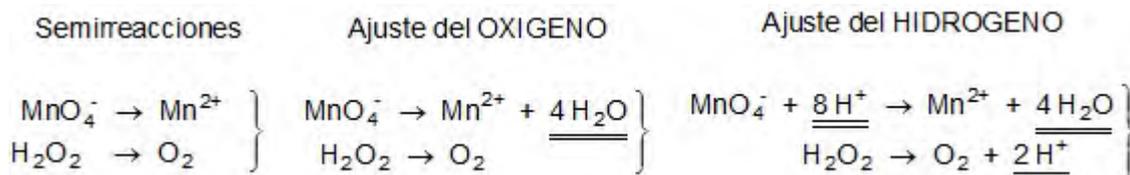


D. Se escriben las semirreacciones de cada uno de los iones, igualandolas. Para ello,

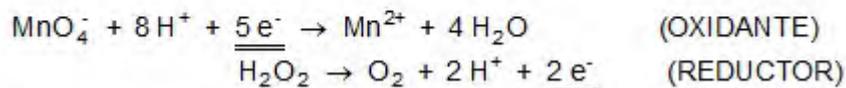
1º- Se igualan los oxígenos añadiendo agua al miembro donde faltan,

2º- Los Hidrógenos se igualan añadiendo protones (H⁺) al miembro donde sea necesario,

3º- Se igualan las cargas añadiendo electrones al miembro donde faltan cargas negativas

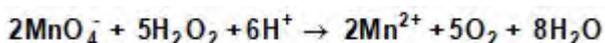
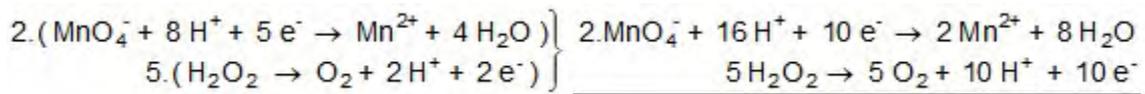


Ajuste de las CARGAS



E. Se multiplican ambas semirreacciones por unos coeficientes mínimos tales que hagan el número de electrones ganados por el oxidante (corresponde a la semirreacción que tiene los electrones en los reactivos) sea igual al de electrones perdidos por el reductor (éste corresponde a la semirreacción que tiene los electrones en los productos). En este caso debe multiplicarse la primera por 2 y la segunda por 5:

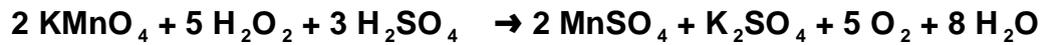
F.



donde al sumar ambas se simplifica, si es posible. Aquí, se eliminan los 10 e⁻, así como de los 16 H⁺ presentes en los reactivos de la primera semirreacción se eliminan los 10 protones que aparecen en los

productos de la segunda semirreacción, quedando solo 6 H⁺ en los reactivos, obteniéndose de esta forma la reacción iónica correspondiente.

G. Para ajustar la reacción completa, se trasladan a ella los coeficientes de esta reacción iónica, teniendo en cuenta que los H⁺ proceden del ácido sulfúrico y que siempre es necesario ajustar aquellos elementos que no han intervenido en la reacción iónica, como es el caso del S y del K



El nº de moles contenidas en 1 Litro de Oxígeno en C.N. se determina aplicando la ecuación general de los gases:

$$P.V = n.R.T \Rightarrow 1.1 = n.0,082.273 \Rightarrow n = \frac{1}{0,082.273} = 0,0447 \text{ moles de O}_2$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción: 5 moles de H₂O₂ producen 5 moles de O₂, es decir, el mismo número de moles, por lo que para obtener 0,0447 moles de O₂ **se necesitarán 0,0447 moles de H₂O₂**

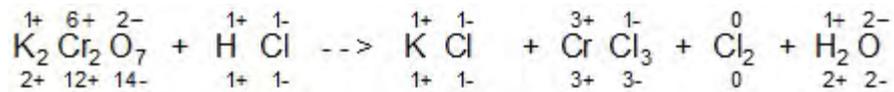
REDOX - E-01

Al hacer reaccionar el dicromato de potasio con ácido clorhídrico se forma la correspondiente sal de cromo trivalente a la vez que se desprende un gas amarillo verdoso y se forman otros compuestos solubles en agua.

- Escriba la reacción que tiene lugar ajustada por el método del ion electrón
- ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico del 37% y densidad 1,19 g/ml se necesitarán para reaccionar con 7 g de dicromato de potasio?
- ¿Qué volumen de gas, medido a 1 atm y 20°C, se formará en el proceso anterior?

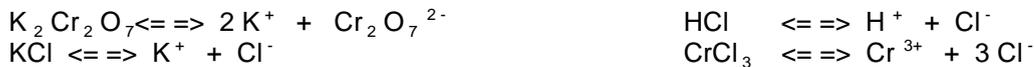
RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:

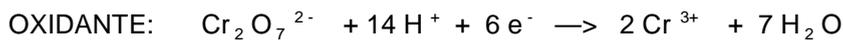


Donde vemos que cambian su número de oxidación el Cr y el Cl

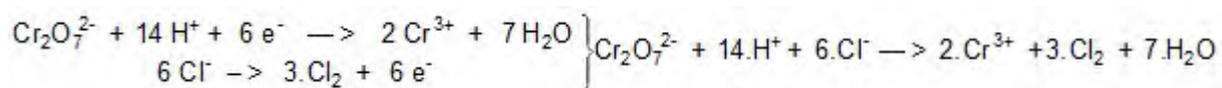
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 3, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



Los cálculos estequiométricos posteriores, se realizan a partir de esta reacción, ya ajustada:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	+ 14 HCl	-->	2 KCl +	2 CrCl ₃ +	3 Cl ₂ +	7 H ₂ O
1 mol = 294 g	14 mol = 14.36,5 g				3 mol = 3.71 g	
7 g	X				Y	

donde $X = \frac{7 \cdot 14 \cdot 36,5}{294} = 12,17 \text{ g de HCl}$ y dado que se trata de una disolución al 37%, la cantidad de

disolución en la que hay 12,17 g de soluto H Cl es: $g_{\text{DISOLUCION}} = \frac{12,17 \cdot 100}{37} = 32,88 \text{ g de disolución}$ Y

puesto que su densidad es 1,19g/ml, el volumen de esta disolución es:

$$d = \frac{m}{V}; 1,19 = \frac{32,88}{V} \Rightarrow V = \frac{32,88}{1,19} = 27,63 \text{ ml de HCl}$$

Para determinar la cantidad de cloro obtenida, partimos de la reacción estequiométrica:

$Y = \frac{7 \cdot 3}{294} = 0,0714 \text{ moles de Cl}_2$, los cuales, aplicandole la ecuación general de los gases ideales, ocupan:

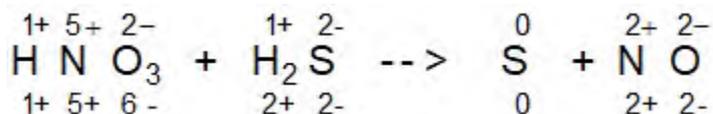
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow 1 \cdot V = 0,0714 \cdot 0,082 \cdot 293; V = 1,72 \text{ litros}$$

REDOX - E-02

El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno gas dando, entre otras cosas, azufre sólido y monóxido de nitrógeno. A) Escribe la reacción ajustada por el método del ion electrón. B) Determina el volumen de sulfuro de hidrógeno, medido a 2 atm y 60°C necesario para reaccionar con 500 ml de una disolución de ácido nítrico 0,2 Molar.

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:



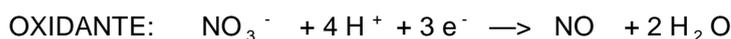
Donde vemos que cambian su número de oxidación el N y el S

Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos presentes en esta reacción son:

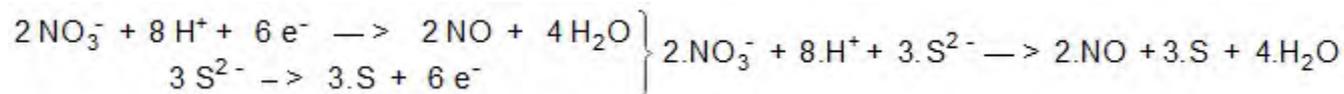


El NO es un óxido, por lo que no se disocia.

Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 3, y la primera por 2, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



Los cálculos estequiométricos posteriores, se realizan a partir de esta reacción, ya ajustada:

2 HNO₃	+ 3 H₂S	-->	2 NO +	3 S +	4 H₂O
2mol	3 mol = 3.34 g				
0,1 moles	X				

donde la cantidad de la disolución de ácido nítrico la determinamos partiendo de la Molaridad de esa disolución,

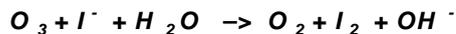
que es: $M = \frac{n^\circ \text{ moles}}{\text{Litro}}$; $0,2 = \frac{n}{0,5}$; $n = 0,1 \text{ mol de HNO}_3$ por lo que la cantidad de H₂S es:

$$X = \frac{0,1 \cdot 3}{2} = 0,15 \text{ moles de H}_2\text{S} \text{ los cuales, aplicandole la ecuación general de los gases ideales,}$$

ocupan: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 2 \cdot V = 0,15 \cdot 0,082 \cdot 333$; $V = 2,05 \text{ litros}$

REDOX - E-03

Una muestra de 2 metros cúbicos de aire, medidos en condiciones normales, se pasa a través de una disolución de yoduro sódico, donde el ozono existente experimenta la reacción:



El yodo formado se valora con disolución 0,01 M de tiosulfato sódico, que reacciona con el yodo según la reacción:

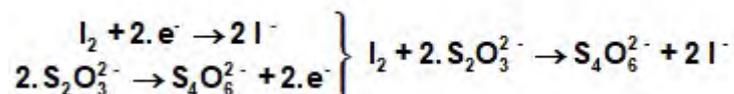
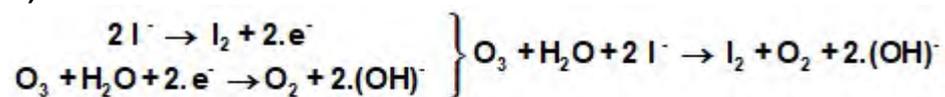


Se pide:

- Ajustar las reacciones redox que intervienen en el problema.
- Calcular el número de moles de yodo que han reaccionado con los 0,04 mL, de la disolución de tiosulfato sódico
- El número de moles de ozono que había en los 2 metros cúbicos de aire.
- El volumen que ocupará dicha cantidad de ozono a 200 °C y 27 atm.

RESOLUCIÓN

A)



B) De acuerdo con esta última reacción cada mol de yodo (I_2) reacciona con dos moles de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y partiendo de la cantidad de disolución de este reactivo gastada (0,04 mL) y de su concentración Molar (0,01 Molar), el número de moles de tiosulfato de sodio gastadas es:

$n = 0,00004 \cdot 0,01 = 4 \cdot 10^{-7}$ moles de tiosulfato de sodio gastadas, por lo que el número de moles de yodo será la mitad:

$n = 2 \cdot 10^{-7}$ moles de yodo que reaccionan con esa cantidad de tiosulfato de sodio

C) De acuerdo con la primera de las dos reacciones, una vez ajustada: $\text{O}_3 + 2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + 2\text{OH}^-$ resulta que por cada mol de yodo (I_2) que se obtiene, había un mol de ozono (O_3) es decir, que en la muestra de aire inicial hay el mismo número de moles de ozono que moles de yodo se obtienen; que, como habíamos calculado es **$2 \cdot 10^{-7}$ moles de ozono había en la muestra de los 2 m³ de aire**

D) Para calcular el volumen que ocupará esa muestra de ozono, se le aplica la ecuación general de los gases ideales, supuesto que se comporte como un gas ideal, y así tendremos que ocupará:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 27 \cdot V = 2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,082 \cdot 473 ; \mathbf{V = 2,87 \cdot 10^{-7} \text{ Litros}}$$

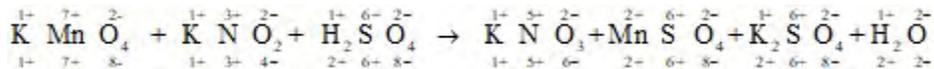
REDOX - 04

Para valorar una muestra de nitrito potásico impuro, de impureza no reductora, con una disolución valorada de permanganato potásico 0,05 M (0'25N), se pesan 0,46 g de dicha muestra y se diluyen en un litro de agua destilada, y acidulada con sulfúrico, En la valoración se alcanza el punto de viraje cuando se han gastado 40'0 mL de la disolución de permanganato. Sabemos que en la reacción, el nitrito pasa a nitrato, el permanganato a sal manganosa, y que las masas atómicas son: N=14'0; O=16,0 K=39,0 S=32'0 e H=1'00. De acuerdo con los datos anteriores, calcule:

- Ajuste la reacción por el método del ion electrón
- El peso equivalente redox del nitrito potásico
- El porcentaje de nitrito puro en la mezcla
- Los gramos de ácido sulfúrico que se necesitan

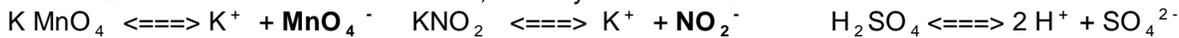
RESOLUCIÓN

La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:

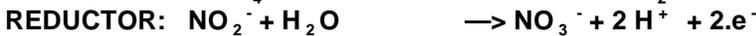
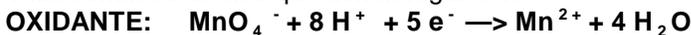


Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn⁷⁺ a Mn²⁺ y el N, que pasa de N³⁺ a N⁵⁺.

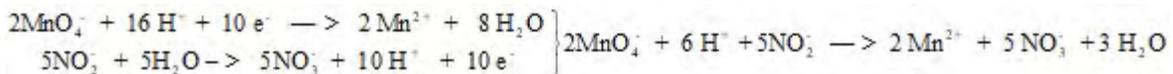
Las disociaciones de los ácidos, bases y/o sales son:



Y las semirreacciones que tienen lugar son



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 5, y la primera por 2, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



B) El peso equivalente de una sustancia es igual a: $\text{Peq} = \frac{\text{Pm}}{v}$ Siendo v la valencia, la cual en un proceso redox es igual al número de electrones intercambiados en la correspondiente semirreacción; en el caso del Nitrito de potasio, es 2, por lo que: $\text{Peq} = \frac{85}{2} \implies \text{Peq} = 42,5 \text{ g/equivalente}$

c) Para determinar la riqueza de la muestra hemos de calcular la cantidad de nitrito de potasio que reacciona con el permanganato, según la reacción dada, en la cual se gastan 40,0 ml de una disolución 0,05 M de Permanganato de potasio ($0,05 = \frac{n^\circ \text{ moles}}{0,04}$; N° moles = 0,04.0,05 = 2.10⁻³ moles de KMnO₄ gastadas.

Por tanto, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, la cantidad de nitrito de potasio que reacciona será:

2.K MnO ₄ +	5.KNO ₂ +	3.H ₂ SO ₄ ----->	5.KNO ₃ +	2.MnSO ₄ +	K ₂ SO ₄ +	3.H ₂ O
2 moles=2.158=316 g	5 mol=5.85=425 g	3 mol=3.98=294 g				
2.10 ⁻³ moles	X	Y				

donde $X = \frac{425.2 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,425$ g de KNO_2 puro , y dado que la muestra que habíamos tomado pesaba

0,46 g, la riqueza de la misma en Nitrito de potasio es: $\% = \frac{0,425}{0,46} \cdot 100 = \mathbf{92,39\% \text{ de pureza}}$

D) Los gramos de ácido sulfúrico que necesitamos se obtienen también a partir de las relaciones estequiométricas de la

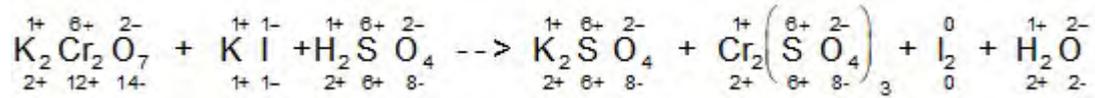
reacción anterior, y son: $Y = \frac{294.2 \cdot 10^{-3}}{2} = \mathbf{0,294 \text{ g de } H_2SO_4 \text{ se necesitan}}$

REDOX - E-05

El dicromato potásico reacciona con el yoduro potásico en presencia de ácido sulfúrico dando sulfato potásico, sulfato de cromo (III) y yodo como productos de reacción. Ajuste la reacción por el método del ión electrón y calcule el volumen mínimo necesario de una disolución 0,2 M de dicromato potásico necesario para obtener 6 g de yodo. Datos: masas atómicas: 1 = 127; 0 = 16; K = 39; Cr = 52

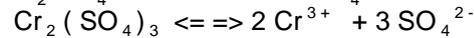
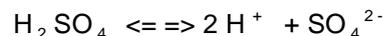
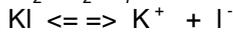
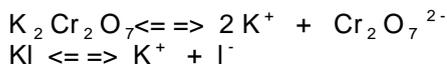
RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:

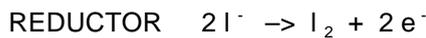
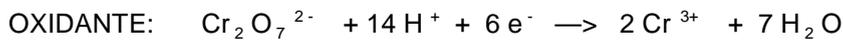


Donde vemos que cambian su número de oxidación el Cr y el I

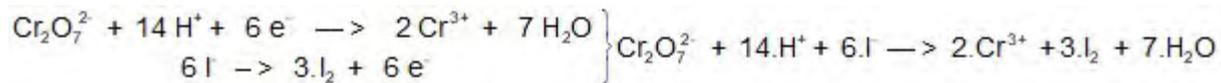
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 3, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



Los cálculos estequiométricos posteriores, se realizan a partir de esta reacción, ya ajustada:

$\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 +$	$6 \text{KI} +$	$7 \text{H}_2 \text{SO}_4$	\longrightarrow	$4 \text{K}_2 \text{SO}_4 +$	$\text{Cr}_2 (\text{SO}_4)_3 +$	$3 \text{I}_2 +$	$7 \text{H}_2 \text{O}$
1 mol = 294 g	6 mol = 996 g	7 mol = 686 g		4 mol = 696 g	1 mol = 392 g	3 mol = 762 g	7 mol = 126 g
X						6 g	

de donde, la cantidad de dicromato de potasio que se necesita es: $X = \frac{6 \cdot 294}{762}$; $X = 2,31$ g de $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$

Pero como este compuesto está en forma de disolución, hemos de utilizar la expresión de la Molaridad para calcular el volumen de la misma que será necesario, y es:

$$M = \frac{g}{Pm \cdot L}; 0,2 = \frac{2,31}{294 \cdot L}; L = \frac{2,31}{294 \cdot 0,2};$$

L = 0,039 litros = 39 ml de disolución de $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ se necesitan

REDOX - E-06

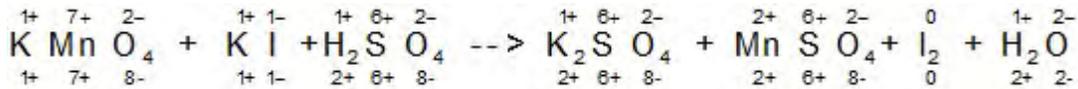
Dada la reacción: **Permanganato de potasio + yoduro de potasio + ác. Sulfúrico →**

→ sulfato de potasio + sulfato de manganeso(II) + yodo (I₂) + agua

- Escriba las semirreacciones correspondientes al oxidante y reductor indicando cual es cada una.
- Ajuste la reacción molecular por el método del ion electrón
- Si se dispone de una disolución 2 M de permanganato de potasio, ¿Qué volumen de la misma será necesario para obtener 2 moles de yodo?

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:

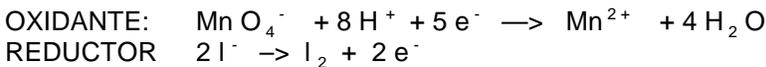


Donde vemos que cambian su número de oxidación el Manganeso y el Yodo

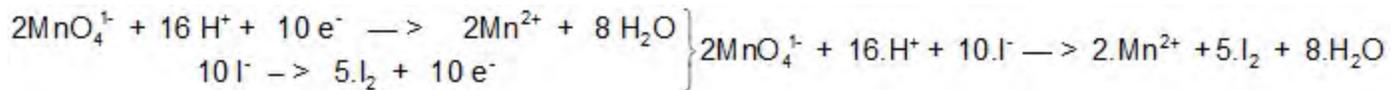
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 5, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



Los cálculos estequiométricos posteriores, se realizan a partir de esta reacción, ya ajustada:

2 K MnO₄			+	10 KI			+	8 H₂SO₄			→	6 K₂SO₄		+	2 Mn SO₄		+	5 I₂		+	8 H₂O	
2 mol = 316 g				10 mol = 1660 g				8 mol = 784 g				6 mol = 1045,8 g			2 mol = 302 g			5 mol = 1269 g			8 mol = 144 g	
X																	2 moles					

donde vamos a calcular la cantidad de permanganato de potasio(en moles o en gramos) necesario para obtener esas 2 moles de Yodo:

$$X = \frac{2 \cdot 2}{5} = 0,8 \text{ moles de KMnO}_4 (= 126,4 \text{ g}) \quad \text{que hemos de tomar de la disolución 2 M de la que}$$

disponemos, por lo que el volumen de la misma que es necesario se calcula a partir de la expresión de la Molaridad

$$\text{de una disolución, y es: } M = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Litro disoluc}}; \quad 2 = \frac{0,8}{V}; \quad V = \frac{0,8}{2}$$

V = 0,4 litros de la disolución de K MnO₄ se necesitan

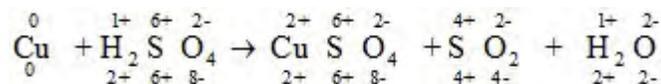
REDOX - E-07

Se disuelve una muestra de 10 g de cobre en ácido sulfúrico obteniéndose 23,86 g de sulfato de cobre(II), además de óxido de azufre(IV) y agua. A) Ajuste la reacción que tiene lugar por el método del ion electrón B) Calcule la riqueza de la muestra inicial de cobre

RESOLUCIÓN

La reacción completa que tiene lugar es: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

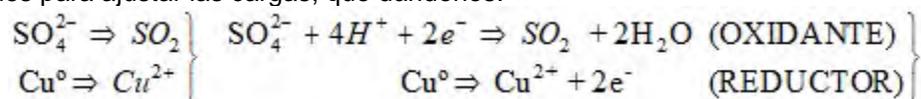
en la cual se deben determinar los números de oxidación de todos los elementos que intervienen en ella:



Donde, al disociar los diferentes reactivos y productos disociables (ácidos, bases y sales), tenemos:

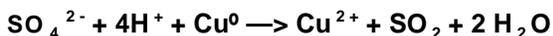


Se determinan los elementos que modifican su número de oxidación en el transcurso de la reacción, y que son: el Cu, que pasa de 0 a 2+ y el S, que pasa de 6+ a 4+, y se escogen los iones en los cuales se encuentran, escribiendo las correspondientes semirreacciones y se ajustan, añadiendo H_2O para ajustar el oxígeno, H^+ para ajustar el Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, queándonos:



:

Dado que el número de electrones ganados por el oxidante es el mismo que el de electrones perdidos por el reductor, se suman ambas para obtener la reacción iónica total:



y estos coeficientes se llevan ya a la reacción completa, en la cual solamente hay que ajustar, si es necesario, el número de átomos de aquellos elementos que no intervienen en la reacción redox, en este caso el S, pues hay algunos que no cambian su número de oxidación, que son los que van a formar parte del Sulfato de cobre(II)



Para determinar la riqueza de la muestra de cobre, hemos de tener en cuenta la estequiometría de esta reacción en la cual vemos que por cada mol de Cu que reacciona, se forma también 1 mol del sulfato de cobre, y dado que sabemos que se forman 23,86 g de sulfato de cobre, todo el cobre que había en la muestra inicial será el que se encuentra en estos 23,86 g del sulfato,:

$$\left. \begin{array}{l} 159,5\text{gCuSO}_4 \text{ --- } 63,5\text{gCu} \\ 23,86\text{gCuSO}_4 \text{ ---- } X \end{array} \right\} X = 23,86 \cdot \frac{63,5}{159,5} = 9,50 \text{ g de Cu}$$

Por tanto en los 10 g de la muestra inicial solamente había 9,5 g de Cu. Su riqueza, por tanto, es:

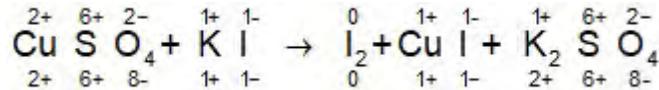
$$\% \text{ de Cu} = \frac{9,5}{10} \cdot 100 = 95\% \text{ de pureza}$$

REDOX - E-08

Al reaccionar 20 g de sulfato de cobre(II) con 30 g de yoduro potásico se obtiene yodo, yoduro de cobre(I) y sulfato de potasio. Se pide: A) Ajuste la reacción correspondiente por el método del ion-electrón. B) El peso de yoduro de cobre(I) que se formará. DATOS: Pesos atómicos: Cu = 63,54; I = 126,90 ; K = 39,10 ; O = 16,00 ; S = 32,06

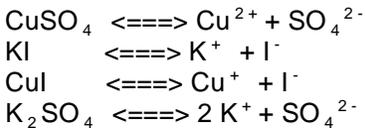
RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar, en la cual hemos de determinar los elementos que modifican su número de oxidación al producirse la reacción es:

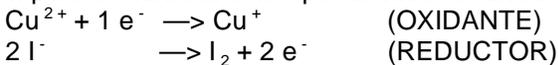


donde podemos ver que cambian el número de oxidación el Cu (pasa de 2+ a 1+) y el Yodo (de 1- a 0).

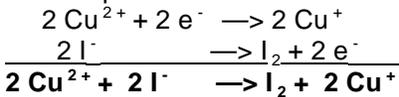
Las disociaciones de los compuestos que lo hacen (ácidos bases o sales) es



y de estos iones, tomamos aquellos en los que se encuentren los elementos que modifican su número de oxidación para escribir las correspondientes semirreacciones, las cuales, ya ajustadas son:



Igualamos ahora el número de electrones ganados por el oxidante (Cu) al de perdidos por el reductor (I⁻) multiplicando la primera de las reacciones por 2, y las sumamos:



que es la reacción iónica que tiene lugar. Estos coeficientes los llevamos a la reacción original, y ya nos quedará ajustada:



B) Para calcular la cantidad de yoduro de cobre(I) que se forma hemos de acudir a la estequiometría de la reacción, en la cual hemos de determinar si el reactivo limitante es el sulfato de cobre(II) o el yoduro de potasio; en este caso vamos a tomar el yoduro de potasio del cual tenemos 30 g, y calculamos los gramos que se necesitarán de sulfato de cobre, del cual hay 20 g, que han de ser menos de estos 20 g que tenemos (si no fuera así, el reactivo limitante sería el sulfato de cobre(II)) que es:

$2 \text{CuSO}_4 +$	$4 \text{KI} \rightarrow$	$2 \text{CuI} +$	$\text{I}_2 +$	$2 \text{K}_2\text{SO}_4$
2.159,6 = 319,2 g	4.166 = 664 g	2.190,44 = 380,88 g	253,8 g	2.174,26 g
X	30	Y		

La cantidad que se necesitará de yoduro de potasio es: $X = \frac{30 \cdot 319,2}{664} = 14,42 \text{ g de CuSO}_4$ necesarios, pero como tenemos 20 g nos confirma que el reactivo limitante es efectivamente el YODURO DE POTASIO.

Así, la cantidad de yoduro de cobre(I) que se obtiene es:

$$Y = \frac{30 \cdot 380,88}{664} = 17,21 \text{ g de CuI obtenidos}$$

REDOX - E-09

Una forma de preparar oxígeno puro en el laboratorio es calentar clorato de potasio sólido, el cual se descompone dando cloruro de potasio y oxígeno. Escribe y ajusta la reacción que tiene lugar, identificando el oxidante y el reductor. Si se recoge sobre agua a una presión total de 755 mm Hg a una temperatura de 22°C, Si disponemos de un clorato de potasio del 80% de riqueza, ¿Qué cantidad del mismo habría que descomponer para producir 2 litros de gas húmedo?

DATOS: Pesos atómicos: Cl = 35,5 ; H = 1,0 ; O = 16,0 ; Presión de vapor del agua a 22°C = 20 mm Hg

RESOLUCIÓN

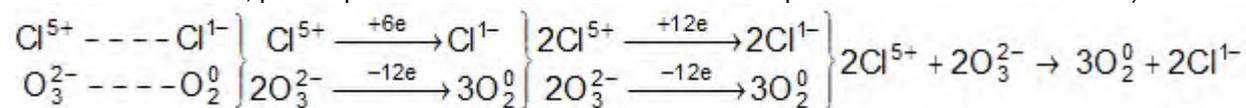
La reacción que tiene lugar es: $\text{K ClO}_3 \rightarrow \text{K Cl} + \text{O}_2$

Para identificar el oxidante y el reductor, determinamos el número de oxidación de cada uno de los

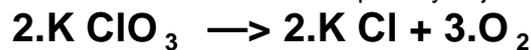
elementos que intervienen en ella: $\overset{1+}{\text{K}} \overset{5+}{\text{Cl}} \overset{2-}{\text{O}_3} \rightarrow \overset{1+}{\text{K}} \overset{1-}{\text{Cl}} + \overset{0}{\text{O}_2}$ En ella identificamos tanto al oxidante como

al reductor: OXIDANTE: es el CLORO, el cual pasa de 5+ a 1-
REDUCTOR: es el OXIGENO, que pasa de 2- a 0

Si la ajustamos por el método del cambio de valencia (al no producirse esta reacción en disolución no se disociarán las sales, por lo que no tiene mucho sentido utilizar aquí el método del ion electrón):



y al llevar estos coeficientes a la reacción inicial nos queda ya ajustada:



La presión parcial del oxígeno que se obtiene es: $P_{\text{OXIGENO}} = P_{\text{TOTAL}} - P_{\text{AGUA}} = 755 - 20 = 735 \text{ mm Hg}$

Por tanto, en ese volumen de 2 litros, la cantidad de oxígeno que hay será:

$$P.V = n.R.T \implies \frac{735}{760} \cdot 2 = n_{\text{OXIGENO}} \cdot 0,082.295 ; n_{\text{OXIGENO}} = 0,080 \text{ moles de O}_2 \text{ se obtienen}$$

La estequiometría de la reacción de descomposición nos permitirá calcular la cantidad de clorato necesaria:

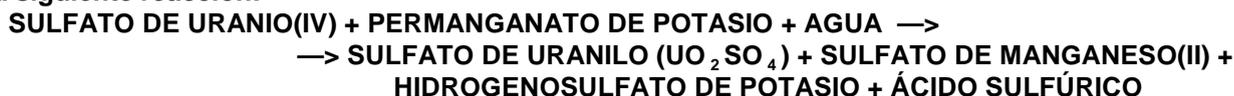
2.K ClO₃ →	2.K Cl +	3.O₂	$X = \frac{0,080 \cdot 2 \cdot 122,5}{3} = 6,53 \text{ g de K ClO}_3$ puro que hay que descomponer
2 moles = 2.122,5 g	2 moles	3 moles	
X		0,080	

Dado que se dispone de un clorato de potasio del 80%, la cantidad del mismo que hay que descomponer

será: $\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g muestra} \text{ ---- } 80 \text{ g puro} \\ X \text{ ---- } 6,53 \end{array} \right\} X = 8,17 \text{ g de K ClO}_3 \text{ hay que descomponer}$

REDOX - E-10

Dada la siguiente reacción:

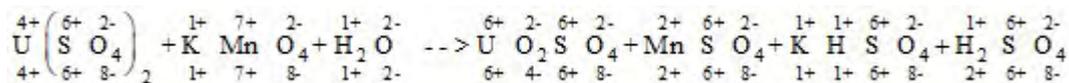


a) Ajustela por el método del ion-electrón

b) ¿Cuántos gramos de sulfato de uranio podrán obtenerse a partir de 1 Kg de un sulfato de uranio del 80% de riqueza si el rendimiento del proceso es de un 75%?

RESOLUCIÓN

Escribimos la reacción determinando los números de oxidación de todos los elementos que forman parte de los compuestos que intervienen en la reacción para determinar cuáles son los que cambian:



donde podemos ver que modifican su número de oxidación el Uranio (pasa de 4+ a 6+) y el Mn (pasa de 7+ a 2+)

Los equilibrios de disociación de los ácidos, bases y sales que intervienen en el proceso son:



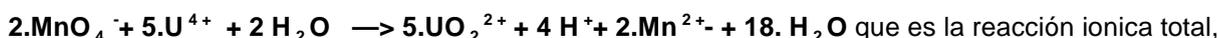
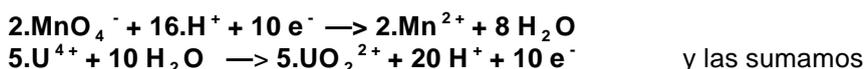
de donde tomamos los iones en los cuales se encuentran los elementos que modifican su n° de oxidación para escribir las correspondientes semirreacciones, que son:



Ajuntamos estas semirreacciones añadiendo H₂O donde se necesite oxígeno, después, se añaden H⁺ en el miembro donde se necesite Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, con lo que nos quedan:



Para igualar el n° de electrones ganados al de perdidos, multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 5



cuyos coeficientes llevamos a la reacción global:



En la cual vemos que de cada 5 moles de U(SO₄)₂ (5.430 g) obtenemos otros 5 moles de UO₂SO₄ (5.366 g).

Dado que tenemos 1000 g del 80%, realmente tenemos 800 g de reactivo puro, y así:

$$\begin{array}{l} 5.430 \text{ g de U(SO}_4\text{)}_2 \text{ -----} \\ 800 \text{ g -----} \end{array} \begin{array}{l} 5.366 \text{ g de UO}_2\text{SO}_4 \\ x \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} x = 680,93 \text{ g de UO}_2\text{SO}_4 \text{ que se obtendrían si el} \\ \text{rendimiento fuera del 100\%} \end{array}$$

pero como este rendimiento es solo del 75%, se obtendrá el 75% de esa cantidad:

$$X = 680,93 \cdot 0,75 = \mathbf{510,70 \text{ g de UO}_2\text{SO}_4 \text{ que se obtendrán}}$$

REDOX - E-11

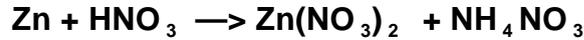
El zinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitratos de zinc(II) y de amonio

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 $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ necesarios para la disolución de 10 g de zinc

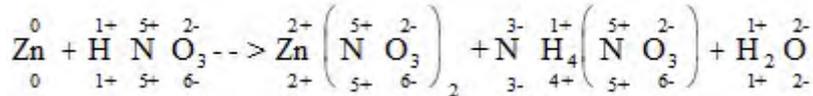
RESOLUCIÓN

La reacción que nos indican que tiene lugar es:



En la cual deberá formarse también agua, lo cual ya lo sabremos al ajustarla

Escribimos la reacción determinando los números de oxidación de todos los elementos que forman parte de los compuestos que intervienen en la reacción para determinar cuales son los que cambian:



donde vemos ver que modifican su número de oxidación el Zinc (pasa de 0 a 2+) y el Nitrógeno (pasa de 5+ a 3-)

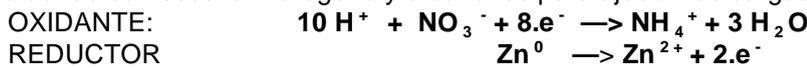
Los equilibrios de disociación de los ácidos, bases y sales que intervienen en el proceso son:



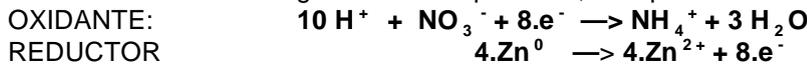
de donde tomamos los iones en los cuales se encuentran los elementos que modifican su n° de oxidación para escribir las correspondientes semirreacciones, que son:



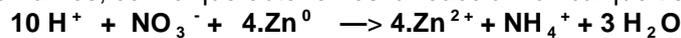
Ajuntamos estas semirreacciones añadiendo H_2O donde se necesite oxígeno, después, se añaden H^+ en el miembro donde se necesite Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, con lo que nos quedan:



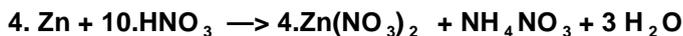
Para igualar el n° de electrones ganados al de perdidos, multiplicamos la segunda por 4:



Y las sumamos, con lo que obtenemos la reacción iónica que tiene lugar



Para ajustar ahora la reacción total, llevamos estos coeficientes a aquella, teniendo en cuenta que existen átomos de N que han modificado su número de oxidación (los que has pasado a formar el ion amonio y que son los que hemos ajustado) pero también hay otros que mantienen el mismo número de oxidación, y que son los que forman parte del ion Nitrato. Además y debido a ésto, para el HNO_3 le corresponderán dos coeficientes: el del H^+ y el del NO_3^- de la reacción iónica, por lo que se le asigna el mayor de los dos, y nos quedará:



Para calcular la cantidad de ácido nítrico necesaria para reaccionar con 10 g de Zn, hemos de tener en cuenta la estequiometría de la reacción, a saber:

4. Zn +	10.HNO ₃ →	4.Zn(NO ₃) ₂ +	NH ₄ NO ₃ +	3 H ₂ O
4 moles = 261,6 g	10 moles = 630 g			
10	X			

de donde: $X = \frac{10.630}{261,6} = 24,04 \text{ g de ácido nítrico se necesitarán}$ los cuales hemos de cogerlos de una disolución del 40% en peso y $d = 1,25 \text{ g/mL}$

	SOLUTO	DISOLVENTE	DISOLUCIÓN
MASA (g)	24,04	+ 36,17	= 60,21
VOLUMEN (ml)			

G de disolución = $24,04 \cdot \frac{100}{40} = 60,21 \text{ g de disolución}$ y de acuerdo con su densidad

$$d = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}}; 1,25 = \frac{60,21}{V}; \text{ de donde } \mathbf{V = 48,17 \text{ cm}^3} \text{ de disolución se necesitan}$$

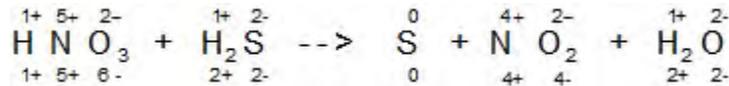
REDOX - E-12

Al hacer burbujear sulfuro de hidrógeno gaseoso a través de ácido nítrico se forma azufre, dióxido de nitrógeno y agua.

- A) Ajuste la reacción de oxidación reducción por el método del ion electrón e indique cuales son las especies oxidante y reductora
 B) Calcule la masa de azufre que se obtendrá a partir de 15 mL de ácido nítrico concentrado (del 60% en masa y $d = 1,38 \text{ g/mL}$)

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:



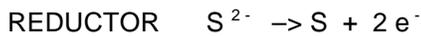
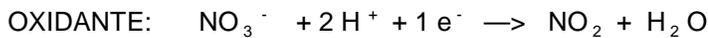
Donde vemos que cambian su número de oxidación el N y el S

Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos presentes en esta reacción son:

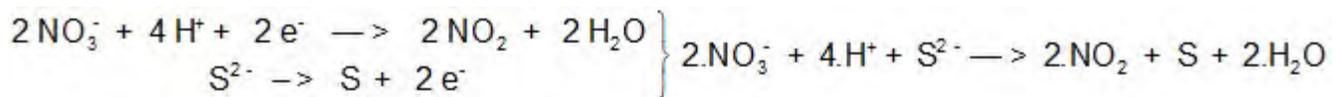


El NO_2 es un óxido, por lo que no se disocia.

Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos la primera por 2, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



B) Calculamos la cantidad de HNO_3 que tenemos para reaccionar, partiendo de su densidad y %:

$$d = \frac{m}{V}; 1,38 = \frac{m}{15}; m = 20,7 \text{ g de la disolución de } \text{HNO}_3, \text{ en la cual un } 60\% \text{ corresponde al reactivo puro,}$$

que será, por tanto: $g = 20,7 \cdot 0,60 = 12,42 \text{ g de ácido nítrico puro que reaccionan}$

Los cálculos estequiométricos posteriores, se realizan a partir de esta reacción, ya ajustada:

2 HNO₃	+ H₂S	-->	2 NO₂ +	S +	2 H₂O
2mol = 2.63 g				1 mol = 32 g	
12,42 g				X	

$$\text{y de ahí: } X = \frac{32 \cdot 12,42}{2,63}; \mathbf{X = 3,15 \text{ g de S se obtienen}}$$

REDOX E-13

El yodo sólido (I_2) en medio alcalino se dismuta en iones yoduro (I^-) y yodato (IO_3^-).

- Ajuste la reacción iónica y molecular por el método del ión-electrón, especificando cuales son las reacciones de oxidación y de reducción, cuando se usa hidróxido potásico.
- ¿Cuántos gramos de yodo sólido se necesitarían para obtener un litro de disolución 10^{-2} molar en iones yoduro?

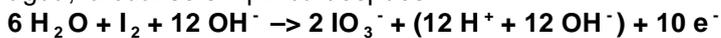
RESOLUCIÓN

La reacción iónica que tiene lugar en medio básico es: $I_2 + OH^- \rightarrow I^- + IO_3^-$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

OXIDANTE: $I_2 \rightarrow I^-$	$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2. I^-$
REDUCTOR: $I_2 + OH^- \rightarrow IO_3^-$	$6 H_2O + I_2 \rightarrow 2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \Rightarrow$

Puesto que el proceso tiene lugar en medio básico, en la semirreacción correspondiente al reductor hemos de eliminar los H^+ , para lo cual añadimos a ambos miembros de la misma tantos OH^- como H^+ hay, formándose agua, la cual se simplifica después: :



Por tanto las dos semirreacciones iónicas son:

OXIDANTE: $I_2 + 2 e^- \rightarrow 2. I^-$	X 5	$5. I_2 + 10 e^- \rightarrow 10. I^-$
REDUCTOR: $I_2 + 12 OH^- \rightarrow 2 IO_3^- + 6 H_2O + 10 e^-$		$I_2 + 12 OH^- \rightarrow 2 IO_3^- + 6 H_2O + 10 e^-$

Y la reacción iónica total será la suma de ambas: $6. I_2 + 12 OH^- \rightarrow 10. I^- + 2 IO_3^- + 6 H_2O$

Teniendo en cuenta que se utiliza hidróxido de potasio, los OH de los reactivos formarán parte de ese KOH, mientras que los aniones existentes en los productos de reacción formarán sales de potasio, por lo que la reacción molecular es: $6. I_2 + 12 KOH \rightarrow 10. KI + 2 KIO_3 + 6 H_2O$

- Si hemos de obtener 1 litro de disolución 10^{-2} Molar de yoduro, hemos de obtener 10^{-2} moles de este ion, por lo que teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción iónica:



vemos que para obtener 10 moles de ion yoduro se necesitan 6 moles de yodo (I_2), de manera que:

$$\left. \begin{array}{l} 6 \text{ moles de } I_2 \text{ --- } 10 \text{ moles de } I^- \\ x \text{ ----- } 10^{-2} \end{array} \right\} x = \frac{6 \cdot 10^{-2}}{10} = 6,10^{-3} \text{ moles de } I_2 = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 2.126,9 = \mathbf{1,52 \text{ g de } I_2}$$

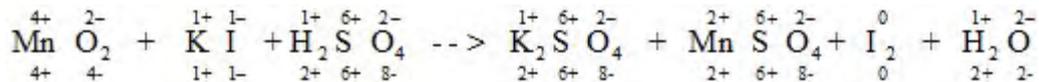
REDOX - E-14

El dióxido de manganeso y el yoduro de potasio reaccionan en presencia de ácido sulfúrico para dar yodo, sulfato de manganeso(II), sulfato de potasio y agua. Ajusta la reacción por el método del ion-electrón, identificando las semirreacciones correspondientes al oxidante, al reductor, la reacción iónica y la reacción total

Calcule los gramos de yodo que se podrían obtener si partimos de 1 Kg del mineral pirolusita, el cual contiene un 80% de dióxido de manganeso.

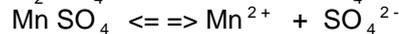
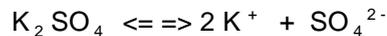
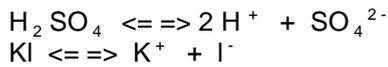
RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:

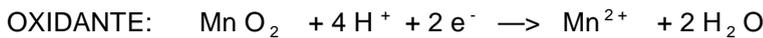


Donde vemos que cambian su número de oxidación el Manganeso y el Yodo

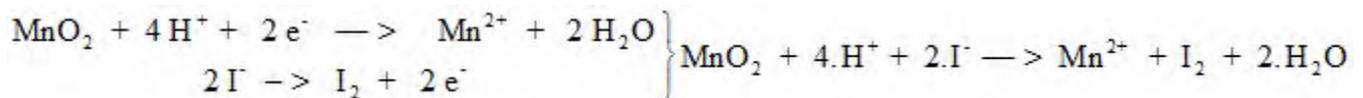
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que como el número de electrones ganados en la primera es el mismo que el de perdidos en la segunda, las podemos sumar directamente, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



Los cálculos estequiométricos posteriores, se realizan a partir de esta reacción, ya ajustada:

MnO_2	+ 2 KI	+ 2 H ₂ SO ₄	→	K ₂ SO ₄ +	MnSO ₄ +	I ₂ +	2 H ₂ O
1 mol = 87 g	2 mol = 332 g	2 mol = 196 g		1 mol = 174 g	1 mol = 151 g	1 mol = 254 g	2 mol = 36 g
800						x	

donde vamos a calcular previamente la cantidad de dióxido de manganeso puro que tenemos: el 80% de 1Kg:

Gramos de MnO₂ ==> 1000.0,80 = 800 g de MnO₂ puro que van a reaccionar

Así:

$$\left. \begin{array}{l} 87 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } 254 \text{ g I}_2 \\ 800 \text{ g ----- } x \end{array} \right\} x = \frac{800 \cdot 254}{87}; \quad x = 2335,6 \text{ g de I}_2 \text{ que se obtendrán}$$

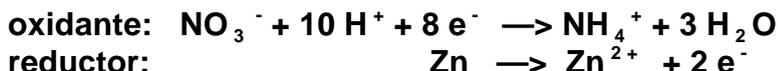
REDOX - E-15

Para obtener nitrato de zinc (II) en el laboratorio se toman 0.491 g de zinc metálico y se tratan, hasta reacción total, con una disolución de ácido nítrico de concentración 3.15 g.L^{-1} . Teniendo en cuenta que en la reacción redox que se produce el ácido nítrico pasa a ion amonio, Ajuste la reacción que tiene lugar por el método del ion-electrón y escriba las semirreacciones correspondientes al oxidante y al reductor, la reacción iónica global y la reacción molecular total. Calcule el volumen de la disolución de ác. Nítrico que se necesitará así como la cantidad de nitrato de zinc que se obtiene.

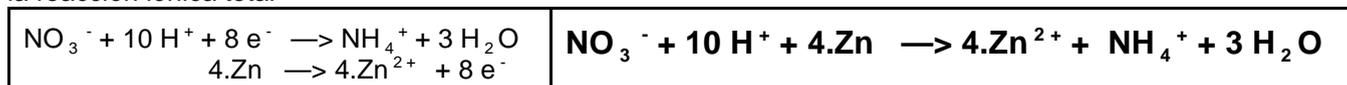
(Datos: Masas atómicas: Zn = 65.4; H = 1.0; N = 14.0; O = 16.0)

RESOLUCIÓN

Con los datos que nos dan, la reacción que tiene lugar es: $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Zn}^{2+}$
Y las semirreacciones correspondientes son:



Para ajustarlas, multiplicamos la segunda por 4 para que el número de electrones perdidos se iguale al de ganados en la semirreacción de reducción del oxidante, sumándolas a continuación:, con lo que obtenemos la reacción iónica total



Para escribir la reacción molecular tenemos que tener en cuenta que los cationes que aparecen en los productos de la reacción estarán combinados con el correspondiente anión, y que el único que hay es el ion nitrato (NO_3^-), por lo que se formarán los correspondientes nitratos de amonio y de zinc, así, tendremos:



Para determinar las cantidades de ác. Nítrico y nitrato de zinc, acudimos a la estequiometría de la reacción:

$10 \text{HNO}_3 +$	$4 \cdot \text{Zn} \rightarrow$	$4 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 +$	NH_4NO_3	$3 \text{H}_2\text{O}$
$10 \text{ mol} = 10 \cdot 63 = 630 \text{ g}$	$4 \text{ mol} = 4 \cdot 65,4 = 261,6 \text{ g}$	$4 \text{ mol} = 4 \cdot 189,4 = 757,6 \text{ g}$	$1 \text{ mol} = 80 \text{ g}$	$1 \text{ mol} = 18 \text{ g}$
X	0,491 g	Y		

y de ahí: $X = \frac{0,491 \cdot 630}{261,6}$; **X = 1,18 g de HNO_3** , y si la disolución del mismo tiene una concentración de

$3,15 \text{ g/L}$: $3,15 = \frac{1,18}{L}$; $L = \frac{1,18}{3,15}$; **L = 0,375 litros = 375 mL se necesitan**

$Y = \frac{0,491 \cdot 757,6}{261,6}$; **Y = 1,422 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ se forman**

REDOX - E-16

Para determinar la cantidad de cromo que contiene un cierto mineral, se transforma el cromo en dicromato de sodio y se disuelve en agua, valorándolo después con una disolución de sulfato de hierro(II), una vez acidulada con ácido sulfúrico.

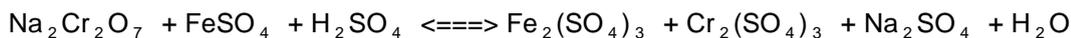
A) Escribir la ecuación redox correspondiente y ajustarla (los productos formados son sulfato de hierro(III), sulfato de cromo(III), sulfato de sodio y agua).

B) ¿Cuántos gramos de sulfato de hierro(II) heptahidratado se necesitan para preparar 1 litro de disolución 0,4 M

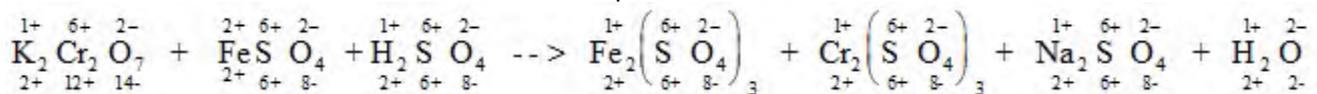
C) Se ensayó una muestra de 1,5 g del mineral y en la valoración se gastaron 50 mL de la disolución anterior de sulfato de hierro(II) 0,4 M. ¿Cual es la riqueza en cromo del mineral?

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:

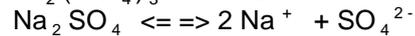
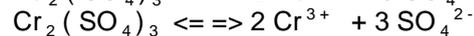
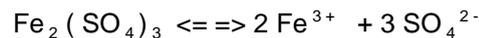
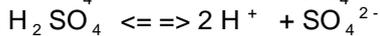


y los números de oxidación de todos los elementos que intervienen:

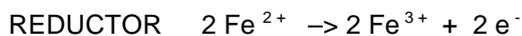
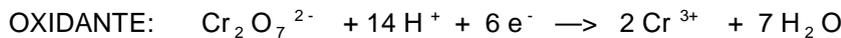


Donde vemos que cambian su número de oxidación el Cr y el Fe

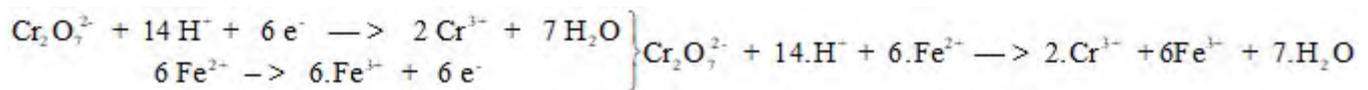
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 3, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



b) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Pm = 278, y así, teniendo en cuenta la expresión de la Molaridad de una disolución:

$$M = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{\text{Pm} \cdot \text{Litro}} \Rightarrow 0,4 = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{278,1}; g_{\text{SOLUTO}} = 11,2 \text{ g de } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ se necesitan}$$

c) Para determinar la riqueza del mineral, hemos de calcular la cantidad de cromo que había, y para ello hemos de tener en cuenta la reacción anterior, calculando la cantidad de sulfato de hierro gastado (el que hay en esos 50 mL de la disolución 0,4 M) y con ellos, determinar la cantidad de dicromato de sodio que había en la muestra, y a partir de la fórmula de éste, se calcula la cantidad de cromo que contiene.

$$\text{FeSO}_4 \text{ gastado: } 0,4 = \frac{n}{0,05}; n = 0,020 \text{ moles de } \text{FeSO}_4 \text{ gastadas en la valoración}$$

(La disolución se preparó disolviendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pero dado que cada mol de esta sal heptahidratada contiene también un mol de la sal ahidra, la molaridad referida a ésta será también 0,4 M)

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ --- } 6 \text{ moles FeSO}_4 \\ x \text{ --- } 0,020 \end{array} \right\} x = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,87\text{g}$$

Y dado que cada mol de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ contiene 2 átomos-gramo de cromo:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ --- } 2 \text{ at - g Cr} \\ 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ --- } x \end{array} \right\} x = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ at.g de Cromo} = 0,347\text{g}$$

Y si la muestra del mineral pesaba 1,5 gramos, su riqueza en cromo es:

$$\%riqueza = \frac{0,347}{1,5} \cdot 100 = 23,13 \text{ \% de cromo}$$

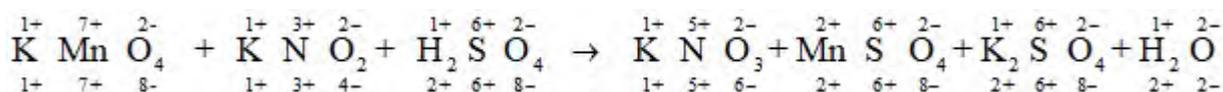
REDOX - E17

Se desea valorar una muestra de nitrito potásico impuro, de impureza no reductora, con una disolución valorada de permanganato potásico 0,25 N. Para ello, se pesan 0,46 g de muestra y se diluyen en un litro de agua destilada y previamente acidulada con sulfúrico. En la valoración se alcanza el punto de viraje cuando se han gastado 40,0 mL de la disolución de permanganato. Se sabe además que en esta valoración, el nitrito pasa a nitrato y el permanganato a sal manganosa. Se conocen también las masas atómicas siguientes: N=14,0; O=16,0; K=39,0; S=32,0 e H=1,00. De acuerdo con estos los datos, señale la respuesta correcta en las siguientes preguntas:

- 31.- Los gramos de ácido sulfúrico que se necesitan son: a) 98,0 b) 85,0 c) 0,42 d) 0,29
 32.- El equivalente redox del nitrito potásico será: a) 85,0 b) 42,5 c) 62,0 d) Ninguna es correcta
 33.- El porcentaje de nitrito puro en la mezcla será: a) 92,4 % b) 42,0% c) 0,42% d) Ninguno de ellos

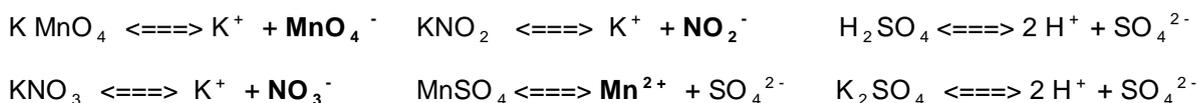
RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar, con los números de oxidación de cada elemento es:

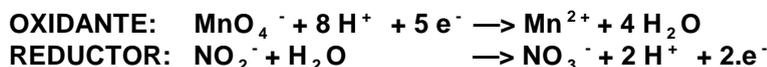


Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn⁷⁺ a Mn²⁺ y el N, que pasa de N³⁺ a N⁵⁺.

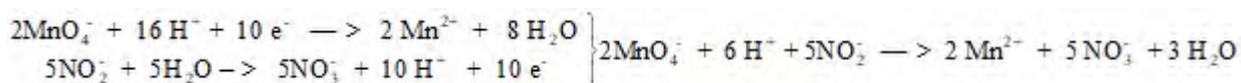
Las disociaciones de los ácidos, bases y/o sales presentes en el proceso son:



Y las semirreacciones que tienen lugar son



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 5, y la primera por 2, con lo que nos quedan:



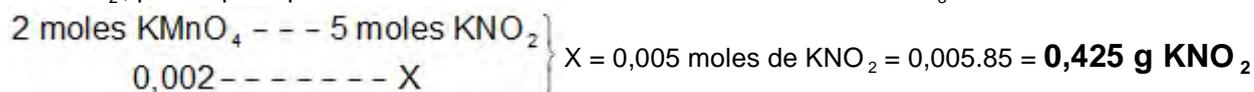
Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



La cantidad de permanganato utilizada se determina a partir de la expresión de la Molaridad, teniendo en cuenta que ésta es: N = M.v : 0,25 = M.5 ; **M = 0,05 Molar** , por tanto:

$$M = \frac{n}{L}, \text{ de donde: } 0,05 = \frac{n}{0,04}; n = 0,002 \text{ moles de K MnO}_4$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, cada dos moles de K MnO₄ reaccionan con 5 moles de KNO₂, por lo que a partir de esta relación calculamos la cantidad de KNO₃ :



$$\text{La pureza de la muestra es, por tanto: } \% = \frac{0,425}{0,46} \cdot 100 = \mathbf{92,39\% \text{ de riqueza en KNO}_2}$$

La cantidad de ácido sulfúrico que se necesita se calcula a partir de la estequiometría de la reacción, en la que cada dos moles de KMnO_4 reaccionan con 3 moles de H_2SO_4 , por lo que a partir de esta relación calculamos la cantidad de KNO_3 :

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \text{ --- } 3 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 0,002 \text{ --- } \text{X} \end{array} \right\} \text{X} = 0,003 \text{ moles de } \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,003 \cdot 98 = \mathbf{0,294 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}$$

El peso equivalente o equivalente gramo es: $P_{eq} = \frac{P_m}{v}$ y en el caso del KNO_2 cuya masa molecular es 85, y la valencia en esta reacción redox es 2 (El nº de electrones que aparecen en su semirreacción, tendremos: $P_{eq} = \frac{85}{2} = \mathbf{42,5 \text{ g/equivalente}}$

Soluciones: 31) D ; 32) B ; 33) A

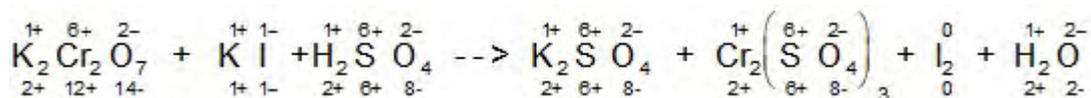
REDOX - E18

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

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

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:

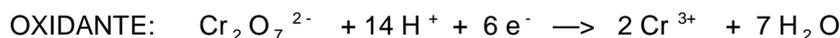


Donde vemos que cambian su número de oxidación el Cr y el I

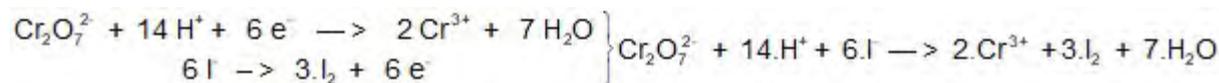
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos ésta por 3, con lo que nos quedan:



Y trasladados estos coeficientes a la reacción original, nos queda:



Los cálculos estequiométricos posteriores, se realizan a partir de esta reacción, ya ajustada:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$	$6\text{KI} +$	$7\text{H}_2\text{SO}_4$	\rightarrow	$4\text{K}_2\text{SO}_4 +$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 +$	$3\text{I}_2 +$	$7\text{H}_2\text{O}$
1 mol = 294,2 g	6 moles = 996,6 g	7 moles = 686,07 g		4 moles = 697,08 g	1 mol = 392,21 g	3 moles = 762 g	7 moles = 126 g
5 g					X		

de donde: $X = \frac{5.392,21}{294,2} = 6,67$ g de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ se obtendrían si la reacción fuera completa.

Puesto que nos indican que el rendimiento de la reacción es del 60%, solamente se obtendrá el 60% de esa cantidad teórica estequiométrica, y es:

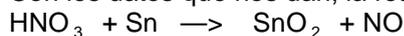
$$g = 6,67 \cdot \frac{60}{100} = 4,00 \text{ g de } \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ se obtendrán}$$

REDOX - E-19

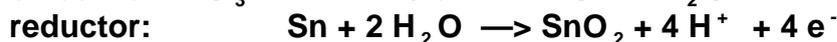
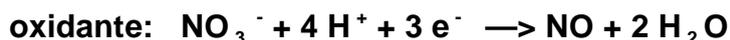
Al reaccionar estaño (Sn) con ácido nítrico (HNO₃), el estaño se oxida a dióxido de estaño (SnO₂) y se desprende óxido de nitrógeno (II) (NO). a) Escribir la ecuación ajustada de esta reacción, por el método del ion-electrón. b) Si el estaño forma parte de una aleación y de 1 kg de la misma se obtienen 0,382 kg de dióxido de estaño, hallar el porcentaje de estaño en la aleación. (Pesos atómicos: N= 14, Sn= 118,7, O= 16, H= 1).

RESOLUCIÓN

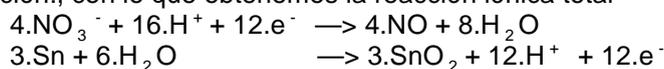
Con los datos que nos dan, la reacción que tiene lugar es:



De todas las sustancias presentes, la única que se disocia es el HNO₃ \rightleftharpoons NO₃⁻ + H⁺
Y las semirreacciones correspondientes son:



Para ajustarlas, multiplicamos la segunda por 3 y la primera por 4 para que el número de electrones perdidos se iguale al de ganados en la semirreacción de reducción del oxidante, sumándolas a continuación, con lo que obtenemos la reacción iónica total



Reacción iónica total: $4.\text{NO}_3^- + 4.\text{H}^+ + 3.\text{Sn} \rightarrow 3.\text{SnO}_2 + 4.\text{NO} + 2.\text{H}_2\text{O}$

y la reacción completa es: $4.\text{HNO}_3 + 3.\text{Sn} \rightarrow 3.\text{SnO}_2 + 4.\text{NO} + 2.\text{H}_2\text{O}$

Para calcular la cantidad de estaño que había en la muestra hemos de acudir a la estequiometría de la reacción sabiendo que se obtienen 382 g de dióxido de estaño, y así:

	4.HNO₃ +	3.Sn →	3.SnO₂ +	4.NO +	2.H₂O
Cantidades estequiométricas	4 mol	3 mol = 3.118,7 g = 356,1 g	3 mol = 3.150,7 g = 452,1 g	4 mol	2 mol
Cantidades reaccionantes		X	382 g		

por lo que: $X = \frac{382 \cdot 356,1}{452,1} = 300,88$ g de Sn había en la muestra inicial.

Como nos indican que se tenía 1 Kg de muestra, la riqueza en estaño de la misma es:

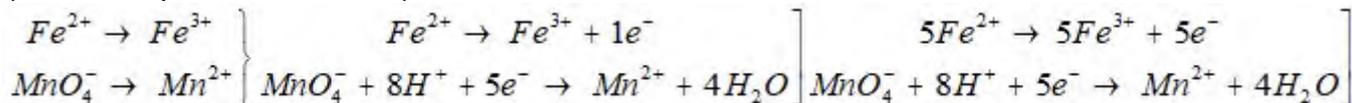
$$\% \text{Sn} = \frac{300,88}{1000} \cdot 100 = \mathbf{30,09\% \text{ de riqueza en Sn}}$$

REDOX - E-20

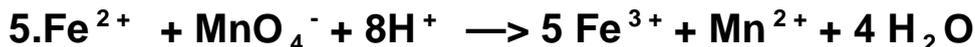
0,0784 g de un trozo de alambre de hierro(II) se oxida a $Fe^{3+}_{(ac)}$ mediante una disolución de permanganato de potasio en medio ácido gastándose para ello 13,12 mL. Averiguar cual es la molaridad de esta disolución (DATOS: Masa atómica del hierro = 55,847)

RESOLUCIÓN

La reacción tiene lugar entre los iones Fe^{2+} y los iones MnO_4^- procedentes de la disociación del $KMnO_4$. Por lo que vamos a justar esta reacción por el método del ion-electrón:



y al sumar las dos últimas, obtenemos la reacción global:



y ya con la reacción ajustada, vamos a calcular las cantidades estequiométricas que reaccionan, teniendo en cuenta que conocemos los gramos de Fe^{2+} :

$5Fe^{2+} +$	$MnO_4^- +$	$8H^+$	\rightarrow	$5Fe^{3+} +$	$Mn^{2+} +$	$4H_2O$
5 mol = 5.55,847 g	1 mol	8 mol		5 mol	1 mol	4 mol
0,0784 g	x moles					

y así: $x = \frac{0,07841}{55,847} = 2,80 \cdot 10^{-4}$ moles de MnO_4^- y como conocemos el volumen de esta disolución, su

Molaridad es: $M = \frac{N^{\circ} \text{ moles}}{\text{Litro}} = \frac{2,80 \cdot 10^{-4}}{0,01312} = 0,0214 \text{ Molar}$, es la concentración de la disolución de $KMnO_4$

REDOX - E-21

El monóxido de carbono y el monóxido de nitrógeno presentes en las emisiones de los automóviles pueden reaccionar entre sí produciendo nitrógeno gaseoso y dióxido de carbono. A) Escribir y ajustar la reacción que tiene lugar identificando el oxidante y el reductor. b) ¿Qué cantidad de dióxido de carbono se obtendrá suponiendo que se produce una emisión de monóxido de carbono de 0,84 gramos?

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar, ya ajustada, es: $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$, en la cual el Nitrógeno actúa como oxidante (pasa de tener nº de oxidación 2+ a 0), mientras que actúa como reductor el Carbono, que pasa de tener nº de oxidación 2+ a tener 4+.

Para calcular la cantidad de CO_2 obtenida, hemos de tener presente la estequiometría de la reacción:

$2\text{CO} +$	2NO	\rightarrow	$\text{N}_2 +$	2CO_2
2 mol=2.28= 56 g	2 mol=2.30= 60 g		1 mol = 28 g	2 mol=2.44= 88 g
0,84 g				X

de donde: $X = \frac{88,0,84}{56} = 1,32 \text{ g de } \text{CO}_2 \text{ se obtienen}$

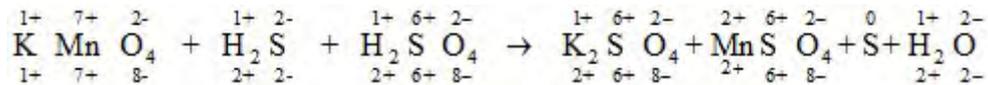
REDOX - E-22

El permanganato potásico reacciona con el sulfuro de hidrógeno, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos, azufre elemental y sulfato de manganeso(II).

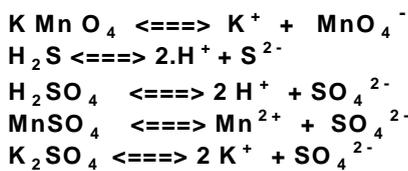
- Escriba y ajuste la reacción por el método del ión-electrón.
- Indique las especies que se oxidan o se reducen, indicando cual es la especie oxidante y cual es la especie reductora.
- Suponiendo que la reacción es total, calcule los gramos de $KMnO_4$ que habrá que utilizar para obtener 4 g de azufre elemental.

RESOLUCIÓN

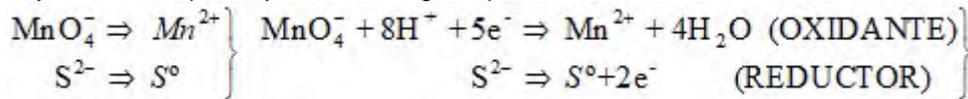
La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:



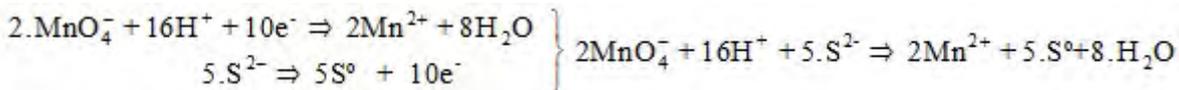
Donde, al disociar los diferentes reactivos y productos disociables (ácidos, bases y sales) , tenemos:



Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Mn, que pasa de Mn^{7+} a Mn^{2+} y el S, que pasa de S^{2-} a S^0 , y se escogen los iones en los cuales se encuentren, escribiendo las correspondientes semirreacciones y se ajustan, añadiendo H_2O para ajustar el oxígeno, H^+ para ajustar el Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, que dándonos:



Para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, debe multiplicarse la primera semirreacción por 2 y la segunda semirreacción por 5, tras lo cual se suman ambas para obtener la reacción iónica total:



y estos coeficientes se llevan ya a la reacción completa, en la cual solamente hay que ajustar, si es necesario, el número de átomos de aquellos elementos que no intervienen en la reacción redox: S y K, teniendo en cuenta, además, que los 16 H^+ proceden tanto del H_2S , como del H_2SO_4 ; así la reacción completa ajustada es:



Para calcular la cantidad de $KMnO_4$ necesaria para obtener 4 g de azufre, hemos de tener en cuenta la estequiometría de la reacción:

$2.KMnO_4 +$	$5.H_2S +$	$3.H_2SO_4$	\rightarrow	$5.S +$	$2.MnSO_4 +$	$K_2SO_4 +$	$8.H_2O$
2mol = 2.158,04 g	5 mol	3 mol		5 mol = 5.32,07 g	2 mol	1 mol	8 mol
X				4 g			

de donde: $x = \frac{4.2.158,04}{5.32,07} = 7,88 \text{ g de } KMnO_4 \text{ se necesitan}$

REDOX E-23

Determinar el peso equivalente de los agentes redox de la reacción entre el dicromato potásico y el sulfuro de hidrógeno, en presencia de ácido sulfúrico, para dar sulfato crómico y azufre.) Qué peso de dicromato potásico será necesario para la oxidación completa de 100 g de sulfuro de hidrógeno en esta reacción?

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es: $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + H_2O$

Las semirreacciones del oxidante y reductor son:

- **Oxidante:** $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2.Cr^{3+}$, la cual ajustada queda:

$Cr_2O_7^{2-} + 14.H^+ + 6.e^- \rightarrow 2.Cr^{3+} + 7.H_2O$, siendo la valencia $v = 6$: el número de electrones intercambiados en su reacción de reducción

Por tanto el Peso equivalente del oxidante ($K_2Cr_2O_7$) será:

$$P_{eq} = \frac{Pm}{v} = \frac{294,02}{6} = \mathbf{49,0 \frac{g}{eq}}$$

- **Reductor:** $S^{2-} \rightarrow S^0$, la cual ajustada queda: $S^{2-} \rightarrow S^0 + 2.e^-$, siendo la valencia $v = 2$: el número de electrones intercambiados en su reacción de reducción

Por tanto el Peso equivalente del reductor (H_2S) será: $P_{eq} = \frac{Pm}{v} = \frac{34,0}{2} = \mathbf{17,0 \frac{g}{eq}}$

Si hemos determinado el peso equivalente, hemos de tener en cuenta que este peso equivalente representa las cantidades que se combinan, por lo que con ellos no es necesario ajustar la reacción. Así, tenemos que:

$$\left. \begin{array}{l} 17,0g \text{ de } H_2S \text{ --- } 49,0g \text{ de } K_2Cr_2O_7 \\ 100g \text{ ----- } X \end{array} \right\} X = \frac{100 \cdot 49,0}{17,0} = \mathbf{288,2 g \text{ de } K_2Cr_2O_7}$$

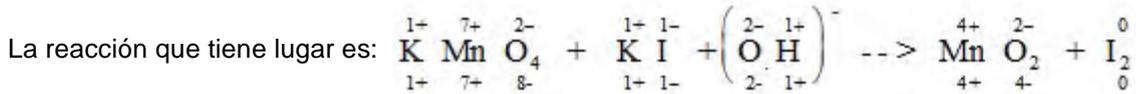
REDOX E - 24

El permanganato potásico (KMnO₄) reacciona con el yoduro potásico (KI), en disolución básica, obteniéndose como productos; yodo (I₂) y óxido de manganeso (IV)

a) Ajuste la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.

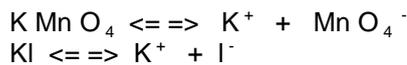
b) Calcule la cantidad de óxido de manganeso(IV) que se obtendría al reaccionar completamente 150 mL de una disolución de permanganato de potasio al 5 % en masa con densidad 1,10 g.ml⁻¹.

RESOLUCIÓN



Donde vemos que cambian su número de oxidación el Manganeso y el Yodo

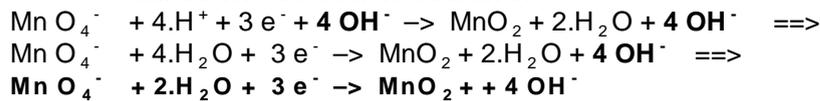
Las disociaciones que tiene lugar en los ácidos bases y sales presentes en esta reacción son:



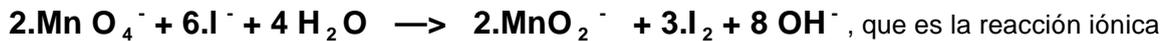
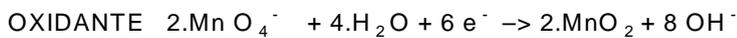
Las semirreacciones del oxidante y del reductor son:



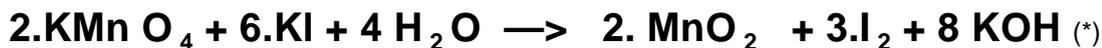
OXIDANTE: $\text{Mn O}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; pero como el proceso tiene lugar en medio básico, hemos de eliminar todos los H⁺ para lo cual le añadimos a cada miembro de esta última tantos OH⁻ como H⁺ haya, con los que se formará agua, simplificando a continuación la reacción resultante:



por lo que para igualar el número de electrones ganados en la primera al de perdidos en la segunda, multiplicamos la primera por 3, y la segunda por 2, con lo que nos quedan:



La reacción molecular total se obtiene de sustituir los coeficientes en ella, pero dado que no conocemos la base, vamos a suponer que se trata del hidróxido de potasio, quedandonos:



(*) En realidad esta reacción se produce en medio neutro, ya que en los reactivos no hay ningún ácido ni base.

Una vez ajustada la reacción, realizaríamos los cálculos estequiométricos con las cantidades que nos dan, teniendo en cuenta que el permanganato de potasio se encuentra en forma de una disolución:

150 mL al 5% y d = 1,10 g/mL $\implies d = \frac{m}{v} \implies 1,10 = \frac{m}{150}$; m = 165 g de disolución, en la cual hay un

5% de permanganato de potasio $\implies 165 \cdot \frac{5}{100} = 8,25$ g de KmnO₄ que reaccionan

2.KMn O₄ +	6.KI +	6.KI +	→	2. MnO₂ +	3.I₂ +	8 KOH
2 mol = 2.158 g	6 mol	6 mol		2 mol = 2.87 g	3 mol	8 mol
8,25 g				X		

de donde: $x = \frac{2.87 \cdot 8,25}{2.158} = 4,54$ g de MnO₂ se obtendrán

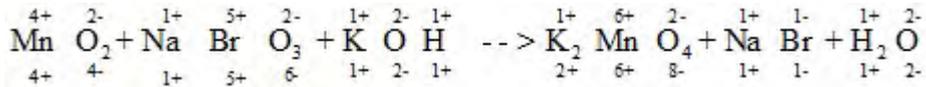
REDOX E-25

La reacción del dióxido de manganeso (MnO_2) con bromato sódico (NaBrO_3) en presencia de hidróxido potásico, da como productos manganato potásico (K_2MnO_4), bromuro sódico y agua.

- Ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y determine la ecuación molecular.
- Si el rendimiento de la reacción es del 75 %, calcule los gramos de dióxido de manganeso necesarios para obtener 500 ml de una disolución 0,1 M de manganato potásico.

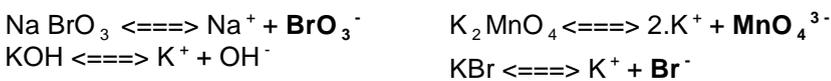
RESOLUCIÓN

Escribimos la reacción determinando los números de oxidación de todos los elementos que forman parte de los compuestos que intervienen en la reacción para determinar cuales son los que cambian:



donde vemos que cambian su número de oxidación el Bromo (pasa de 5+ a 1-) y el Mn (pasa de 4+ a 6+)

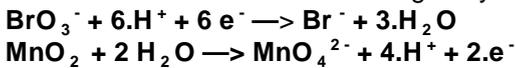
Los equilibrios de disociación de los ácidos, bases y sales que intervienen en el proceso son:



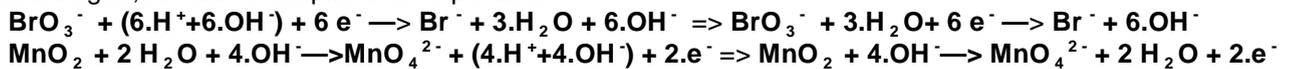
de ahí tomamos los iones y/o compuestos en los cuales se encuentran los elementos que modifican su nº de oxidación para escribir las correspondientes semirreacciones, que son:



Ajuntamos estas semirreacciones añadiendo H_2O donde se necesite oxígeno, después, se añaden H^+ en el miembro donde se necesite Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, con lo que nos quedan:



Pero dado que la reacción tiene lugar el medio básico, se añade a cada miembro de cada reacción tantos OH^- como H^+ existan en la reacción, de esta forma, con los H^+ que tenemos y los OH^- añadidos, se formará agua, la cual se simplifica si es posible:



Y estas dos últimas son las semirreacciones que tienen lugar, por lo que multiplicamos la segunda por 3 para que el nº de electrones ganados y perdidos sea el mismo, y finalmente las sumamos:



y al simplificar el H_2O y los iones OH^- obtenemos la reacción iónica correspondiente:

$\text{BrO}_3^- + 3\text{MnO}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{MnO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ y por tanto la ecuación molecular será:



b) La cantidad de K_2MnO_4 (Pm = 165) a obtener la determinamos a partir de la expresión de la Molaridad:

$$0,1 = \frac{g}{165,05}; \quad g = 8,25 \text{ g de } \text{K}_2\text{MnO}_4 \text{ hemos de obtener.}$$

La cantidad de MnO_2 necesaria se determina a partir de la estequiometría de la reacción:

NaBrO₃ +	3.MnO₂ +	6.KOH →	KBr +	3.K₂MnO₄ +	3.H₂O	$x = \frac{3,87,8,25}{3,165} =$ $x = 4,35 \text{ g}$
1 mol	3mol= 3.87 g	6 mol	1 mol	1mol= 3.165 g	1 mol	
	X			8,25 g		

pero como el rendimiento de la reacción es del 75%, necesitaríamos : $x = \frac{4,35 \cdot 100}{75} = 5,8 \text{ g de } \text{MnO}_2$

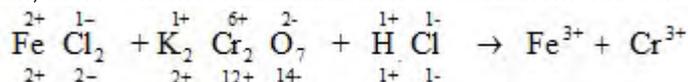
REDOX - E-26

Una disolución de cloruro de hierro(II), FeCl_2 , reacciona con 50 mL de una disolución de dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de concentración 0,1 M. El catión hierro(II) se oxida a hierro (III) mientras que el anión dicromato, en medio ácido clorhídrico, se reduce a cromo(III).

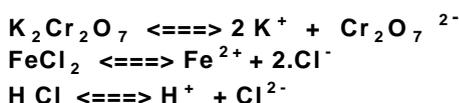
- Escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular.
- Calcule la masa de FeCl_2 que ha reaccionado.

RESOLUCIÓN

La reacción, con los números de oxidación de cada elemento es:

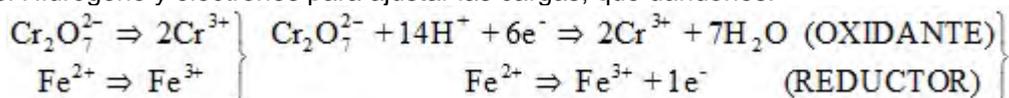


Donde, al disociar los diferentes reactivos y productos disociables (ácidos, bases y sales) , tenemos:

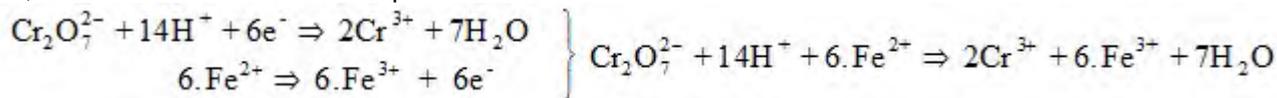


En este caso ya nos indican el estado de oxidación de los iones que quedan en los productos: Cr^{3+} y Fe^{3+}

Donde, como podemos comprobar, cambian su número de oxidación el Cr, que pasa desde Cr^{6+} a Cr^{3+} y el Fe, que pasa de Fe^{2+} a Fe^{3+} , y se escogen los iones en los cuales se encuentren, escribiendo las correspondientes semirreacciones y se ajustan, añadiendo H_2O para ajustar el oxígeno, H^+ para ajustar el Hidrógeno y electrones para ajustar las cargas, queándonos:

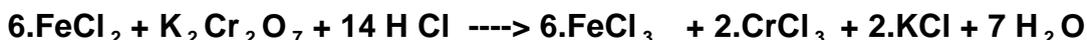


Para igualar el número de electrones ganados al de perdidos, debe multiplicarse la segunda semirreacción por 6, tras lo cual se suman ambas para obtener la reacción iónica total:



que es la reacción iónica que tiene lugar.

Para escribir la reacción total, se llevan estos coeficientes a la misma, y teniendo en cuenta que nos sobran iones cloruro, éstos estarán combinados con los iones Fe(III) y Cr(III) para dar los correspondientes cloruros, por lo que en esta reacción solamente hay que ajustar, si es necesario, el número de átomos de aquellos elementos que no intervienen en la reacción redox: Cl y K, teniendo en cuenta, además, que los 14 H^+ proceden del HCl, por lo que la reacción completa ajustada es:



- Para determinar la masa de FeCl_2 que ha reaccionado tenemos que tener en cuenta la estequiometría de la reacción, teniendo que determinar previamente la cantidad de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que reacciona de la cual conocemos tanto su concentración como su volumen, y que es:

$$M = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{Pm_{\text{SOLUTO}} \cdot L_{\text{DSLCL}}} \implies 0,1 = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{294,05} \implies g_{\text{SOLUTO}} = 1,47 \text{ g de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$6\text{FeCl}_2 +$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$	14HCl	\rightarrow	$6\text{FeCl}_3 +$	$2\text{CrCl}_3 +$	$2\text{KCl} +$	$7\text{H}_2\text{O}$
6 mol = 6.127 g	1 mol = 294 g						
x	1,47 g						

$$x = \frac{6.127 \cdot 1,47}{294} = 3,81 \text{ g de } \text{FeCl}_2 \text{ reaccionarán}$$

REDOX - E-27

Para conocer la riqueza en cromo que tiene una aleación de dicho metal se utilizó el siguiente procedimiento:

1°.- Se disolvió una muestra de 6,00 g de la misma en un medio ácido, con lo que el cromo se oxidó a cromato.

2°.- El cromato obtenido de la muestra se redujo en medio básico con sulfito sódico (Na_2SO_3), necesitando para ello 6,30 g del mismo.

De acuerdo con los datos anteriores, podemos afirmar que:(DATOS: Masas atómicas: S= 32,0; O=16,0; Na=23,0; Cr=52,0; H=1 ,01)

1- La ecuación redox, en forma iónica, a ajustar es:

- a) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$
- b) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_2^{2-}$
- c) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
- d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$

La primera pregunta dice que el cromato (CrO_4^{2-}) se reduce con sulfito (SO_3^{2-})

- Podemos eliminar la d) pues no está el cromato, sino el dicromato

- Podemos eliminar la c) ya que en ella el cromato no se reduce (pasa a dicromato con el mismo nº de oxidación en el cromo: +6)

- También podemos eliminar la b) ya que en ella se reducen tanto el cromo (de +6 pasa a +3) como el azufre (de +4 pasa a +2) y en las reacciones redox uno se reduce y el otro debe oxidarse

Por tanto solo queda la a), que es la correcta

2.- La semirreacción de reducción que tendrá lugar sera:

- a) $2.\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2.\text{OH}^-$
- b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14.\text{H}^+ + 6.\text{e}^- \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 7.\text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CrO}_4^{2-} + 8.\text{H}^+ + 3.\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4.\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{CrO}_4^{2-} + 4.\text{H}_2\text{O} + 3.\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 8.\text{OH}^-$

Nos dicen que el proceso tiene lugar en medio básico, por lo que directamente eliminamos las respuestas b) y c) ya que están en medio ácido

La a) también la eliminamos ya que en ella el Cromo no cambia el nº de oxidación (+6), por lo tanto no es una reacción de reducción (ni de oxidación)

Por tanto la respuesta correcta es la d)

3.- La semirreacción de oxidación que tendrá lugar sera:

- a) $\text{SO}_3^{2-} + 2.\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2.\text{H}^+ + 2.\text{e}^-$
- b) $\text{SO}_3^{2-} + 2.\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2.\text{e}^-$
- c) $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2.\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2.\text{OH}^-$
- d) Nada de lo dicho

La c) la eliminamos directamente ya que es una reducción (el S pasa de +6 a +4) y nos dicen que se trata de la semirreacción de oxidación.

La a) también podemos eliminarla ya que en ella se producen H^+ y nos dicen que es en medio básico

La respuesta b) es la correcta ya que el S se oxida (pasa de +4 a +6), está en medio básico y si ajustamos la semirreacción se corresponde con ésta.

4.- La ecuación iónica global ajustada sera igual a:

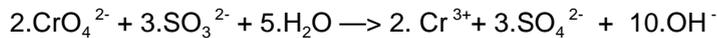
- a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3.\text{SO}_3^{2-} + 8.\text{H}^+ \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 3.\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $2.\text{CrO}_4^{2-} + 3.\text{SO}_3^{2-} + 10.\text{H}^+ \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 3.\text{SO}_4^{2-} + 5.\text{H}_2\text{O}$
- c) $2.\text{CrO}_4^{2-} + 3.\text{SO}_3^{2-} + 5.\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.\text{Cr}^{3+} + 3.\text{SO}_4^{2-} + 10.\text{OH}^-$
- d) Nada de lo dicho

La respuesta correcta en este caso es la combinación de las dos anteriores ajustando el nº de electrones, que es la c)

5.- Con los 6,30 g de sulfito sódico reaccionaron un número de moles de cromato igual a:

- a) 0,075
- b) 0,050
- c) 0,033
- d) Nada de lo dicho

Es un problema de estequiometría con la reacción global:



donde vemos que 2 moles de cromato reaccionan con 3 moles de sulfito, y de éste tenemos:

$$n = \frac{6,30}{126} = 0,05 \text{ moles de sulfito, y así: } \left. \begin{array}{l} 2\text{mol cromato} \text{ --- } 3\text{mol Sulfito} \\ x \text{ --- } 0,05 \end{array} \right\} X=0,033 \text{ mol cromato, que}$$

corresponde a la respuesta c)

6.- La riqueza en tanto por ciento en cromo que tiene la aleación inicial es igual a:

- a) 29%
- b) 43%
- c) 65%
- d) Nada de lo dicho

Si teníamos 0,033 mol de cromato (CrO_4^{2-}) en ellos hay 0,033 átomos.gramo de cromo, cuya masa es: $0,033 \cdot 52 = 1,716$ g de cromo metal, y sabemos que la masa de la muestra es de 6 g, por lo que la riqueza de la misma en % será: $\% = \frac{1,716}{6} \cdot 100$, es decir $\% = 28,6\%$, el cual corresponde a la respuesta a) (al no darnos decimales, debemos redondear y sería 29%)

Las reacciones que tienen lugar en el proceso son

1- **Oxidación del cromo hasta cromato en medio ácido:** $\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$:

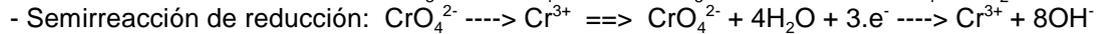
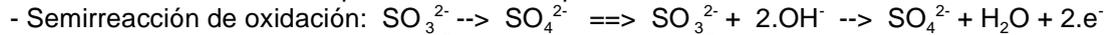


Al no conocer con qué reactivo se oxida, solamente tendríamos esta semirreacción

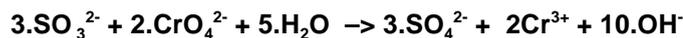
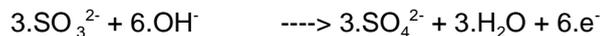
2- **El cromato obtenido de la muestra se redujo en medio básico con sulfito sódico (Na_2SO_3),**



Las semirreacciones correspondientes a este proceso son



Para obtener la reacción iónica global, el nº de electrones ganados en la reacción de reducción debe ser igual al de perdidos en la reacción de oxidación, por lo que hemos de multiplicar ésta por 3 y la de reducción por 2 y después las sumamos



REDOX - F-01

El yodato potásico y el yoduro potásico reaccionan en medio ácido obteniéndose yodo (I_2).

A) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.

B) Si el proceso tiene lugar en una pila galvánica, ¿Cual sera el potencial de dicha pila cuando la concentración del yodato sea 1,0 M y la del yoduro 1,0 M?

Datos: Potenciales estándar de reducción: IO_3^- / I_2 (en medio ácido) = + 1,19 V; I_2 / I^- = + 0,54 V.

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es: $KIO_3 + KI + H^+ \rightarrow I_2$ en la cual se disocian las dos sales:

$KIO_3 \rightleftharpoons K^+ + IO_3^-$ y $KI \rightleftharpoons K^+ + I^-$ en las cuales están los iones que intervienen en la reacción: Yodato (IO_3^-) y yoduro (I^-)

Las dos semirreacciones que tienen lugar son:

$IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow I_2 + 6 H_2O$	Para ajustar el nº de electrones, multiplicamos la 2ª por 5 y las sumamos	$IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow I_2 + 6 H_2O$
$2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-$		$10 I^- \rightarrow 5 I_2 + 10 e^-$

La reacción iónica obtenida es: $IO_3^- + 12 H^+ + 10 I^- \rightarrow 6 I_2 + 6 H_2O$

El potencial normal (*) de esta pila será:

$E^0 = E^0 (IO_3^- / I_2) + E^0 (I^- / I_2)$; $E^0 = E^0 (IO_3^- / I_2) - E^0 (I_2 / I^-)$ Así: $E = 1,19 - 0,54 = 0,65 \text{ v}$; **$E = 0,65 \text{ v}$**

(*) Para calcular el potencial de la pila, se debe utilizar la ecuación de Nernst, pero dado que las concentraciones de las especies son 1 M, en la ecuación de Nernst (Tanto el I_2 como el H_2O no intervienen en la expresión del cociente de reacción)

$$E = \sum E^0 - \frac{0,059}{10} \cdot \lg \frac{[I_2]^6}{[IO_3^-]^2 \cdot [I^-]^{10} \cdot [H^+]^{12}} \rightarrow E = E^0(IO_3^- / I_2) + E^0(I^- / I_2) - \frac{0,059}{10} \cdot \lg \frac{[1]^6}{[1]^2 \cdot [1]^{10} \cdot [H^+]^{12}}$$

Con los datos que nos ofrecen cabe suponer que se quiere referir al potencial normal (E^0), pero no nos ofrecen el dato de $[H^+]$ el cual debería ser, al igual que con las otras especies 1 Molar

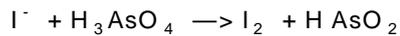
REDOX F-02

En medio ácido y en las condiciones estándar el anión yoduro se oxida a diyodo (I_2) por medio del tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno, el cual se reduce a ácido dioxoarsénico(III). ¿Se produce en realidad esta reacción o tiene lugar la inversa? Escribe y ajusta la reacción iónica que tenga lugar por el método del ion electrón, identificando el oxidante y el reductor y calcule el potencial normal del sistema

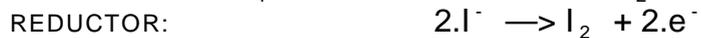
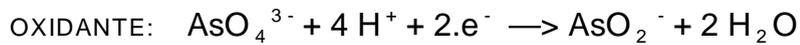
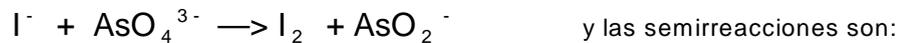
DATOS: Potenciales normales: $H_3AsO_4/HAsO_2 = +0,56 \text{ v}$; $I_2/I^- = +0,54 \text{ v}$

RESOLUCIÓN

Teniendo en cuenta los potenciales normales de reducción de los pares presentes, actuará como oxidante el que tenga mayor potencial de reducción, que en este caso es el par $H_3AsO_4/HAsO_2 = +0,56 \text{ v}$; por tanto, la reacción que tiene lugar es:



La cual expresada en forma iónica, al disociar ambos ácidos, nos quedará:



Por lo que la reacción iónica global será: **$AsO_4^{3-} + 4 H^+ + 2.I^- \rightarrow I_2 + AsO_2^- + 2 H_2O$**

Por su parte, el potencial normal del sistema es: $E^0(H_3AsO_4/HAsO_2) - E^0(I_2/I^-) = 0,56 - 0,54 = +0,02 \text{ v}$

Enunciados de los problemas resueltos sobre ELECTROQUÍMICA

Grupo A - PILAS ELECTROQUÍMICAS

Grupo B -PILAS DE COMBUSTIBLE y DE CONCENTRACIÓN

Grupo C - ELECTROLISIS

Grupo D - CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS REDOX

Grupo E - CORROSIÓN

Grupo A- PILAS ELECTROQUÍMICAS

- A-01 - Escribir las semirreacciones y la reacción neta de la pila $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(ac)} // \text{Cd}^{2+}_{(ac)} / \text{Cd}_{(s)}$. Determinar el potencial normal de la pila e indicar el flujo de electrones y los electrodos positivo y negativo
- A-02- Tenemos una pila formada por un electrodo de cobre y otro de cinc sumergidos en una disolución acidulada de sulfato de cobre, por la que pasa una corriente de 10 Amperios durante 1 hora. Determinar: a) El valor de su f.e.m. y cual será el polo positivo. b) Los gramos de cobre que se habrán depositado al cabo de la hora.
- A-03 - A partir de los siguientes potenciales estándar de reducción, todos ellos a 298°K: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,15 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$ A) Decida cual, de los ácidos HCl 1M y/o HNO_3 1M oxidará al Cu^0 hasta Cu^{2+} en condiciones de estado estándar B) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción habidas en cada caso, indicando el oxidante y el reductor, así como el potencial del proceso global.
- A-04 - Para la determinación del producto de solubilidad del sulfuro de zinc se utiliza una pila Daniell: $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$. La concentración de Cu^{2+} se hace 1 M, mientras que en el ánodo se añade sulfuro sódico hasta que la concentración en iones S^{2-} es 1 M y ha precipitado casi todo el zinc. Sabiendo que en esas condiciones el potencial de la pila es 1,78V. Calcular el producto de solubilidad del sulfuro de zinc. Datos: $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$
- A-05 - Dada la pila $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} // \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ a) Escribir las reacciones correspondientes a cada electrodo y la reacción total. b) Si todas las concentraciones fueran 0,1 M: calcular el potencial de la pila, indicar cuál sería el electrodo positivo, cuál el negativo y en qué sentido fluirían los electrones en el circuito externo, c) Dibujar un esquema de esa pila y explicar brevemente el papel del puente salino. d) Si la concentración de protones fuera 0,1 M y la de los restantes iones fuera 0,01 M, calcular el potencial de la pila. ¿Se produciría la misma reacción que en el caso anterior? ¿Por qué? Datos: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,510 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$
- A-06 Si una pila $\text{Li}/\text{LiCl}/\text{Cl}_2$ ha proporcionado 321.7 vatios durante 1 hora, con un voltaje de 4,00 voltios, ¿Cuanto Li se ha consumido? (Datos: Pesos atómicos: $\text{Li}=6,90$; $\text{Cl}=36,5$; 1 Faraday=96500 C)
a) $4,40 \cdot 10^{-3}$
b) $3,57 \cdot 10^{-2}$
c) 20,7
d) $4,48 \cdot 10^6$
- A-07 - Dada la pila $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} // \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
a) Escribir las reacciones correspondientes a cada electrodo y la reacción total.
b) Calcular el potencial normal de la pila si la concentración de protones fuera 0,1 M y la de los restantes iones fuera 0,01 M.
c) ¿Será espontánea la reacción?
Datos: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,510 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$
- A-08 - Se introduce una barra de cadmio en una disolución 1 M de iones Cd^{2+} y otra barra de Ag en una disolución 1 M de Ag^+ . Se conectan eléctricamente ambas y se unen mediante un puente salino. Escribe las reacciones que tienen lugar en cada electrodo, identificando el ánodo y el cátodo, la reacción global de la pila y calcule la FEM de la misma y dibuje un esquema de esta pila identificando cada uno de los elementos que la forman.
DATOS. Potenciales normales de reducción: $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0 = -0,40 \text{ v}$; $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = +0,80 \text{ v}$

A-09 - Dada la pila: $\text{Mg}_{(s)} / \text{Mg}^{2+}_{(ac)} (1\text{M}) // \text{Cu}^{2+}_{(ac)} (1\text{M}) / \text{Cu}_{(s)}$

Se pide:

- Escribir las semireacciones y la reacción neta de la pila y determinar el potencial normal de la pila.
- Calcular la concentración de iones Cu^{2+} en el equilibrio si se añade un exceso de $\text{Mg}_{(s)}$ a una disolución 0,2 M de iones Cu^{2+}

Datos: $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 \text{ V}$

A-10 - Una pila de "Botón" está formada por dos electrodos uno de Zn/ZnO y otro de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ y un gel alcalino que actúa como electrolito. Se pide: a) Representar un esquema de la pila indicando que electrodo actúa de cátodo. b) Indique que semireacciones se producen sobre los electrodos y la reacción global en el proceso de descarga. c) Cual es el potencial teórico de la pila. DATOS: Energía libre estándar de formación del ZnO y Ag_2O , son respectivamente: $\Delta G^{\circ}_{\text{ZnO}} = -318,2 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta G^{\circ}_{\text{Ag}_2\text{O}} = -11,2 \text{ kJ/mol}$. $F = 96485 \text{ C.u.}$

A-11 - Una pila electroquímica está formada por un electrodo de plata sumergido en una disolución 1 M de Ag^+ y otro electrodo de plomo sumergido en una disolución 1M de Pb^{2+} . A) Escriba las semirreacciones correspondientes a ambos electrodos indicando cual es el ánodo y cual el cátodo, así como la reacción total. B) Determine el potencial normal de la pila así obtenida.

DATOS: Potenciales estándar de reducción: $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = +0,80 \text{ v}$; $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = -0,13 \text{ v}$

A-12 - El potencial normal para el electrodo de níquel a 25°C es $-0,250 \text{ V}$. Calcular el potencial para una disolución 0,01 M de iones níquel (II).

A-13 - Calcular el potencial de una celda galvánica formada por una semicelda en la cual se sumerge un alambre de plata en una solución Ag^+ (0,20 M) Y otra por un electrodo de Zn en una solución Zn^{2+} (0,0099 M).

Datos: $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$

A-14 - Se quiere construir una pila con un electrodo de Ni, en presencia iones Ni^{2+} en una concentración 2N, y otro de cobre en presencia de iones Cu^{2+} en concentración 2N. Se pide:

- Esquema de la pila y Calcular la f.e.m.
- Escribir la reacción total de la pila cuando funciona
- Señalar la dirección de los electrones en el circuito externo.
- Indicar si se produce o no traspaso de iones entre los semi-elementos.
- Indicar si la pila funcionará, considerando la constante de equilibrio.

Datos: Potenciales $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0 = -0,23 \text{ v}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0,34 \text{ v}$

A-15 - Se quiere construir una pila galvánica con los siguientes elementos:

Una placa de Al (s) sumergida en una disolución de Al^{3+} 1,3M

Una placa de Ag (s) sumergida en una disolución de Ag^{1+} 0,5M

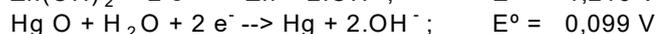
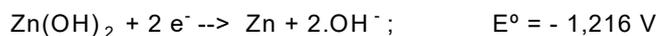
a) Representar el esquema de la pila, explicar los procesos que tienen lugar en sus electrodos y calcular su potencial estándar

b) Calcular la variación de la energía libre de Gibbs estándar y la constante de equilibrio del proceso

c) Determinar el potencial de la pila en las condiciones descritas anteriormente

Datos: $E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66\text{V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}^0) = 0,80 \text{ V}$; $F = 96500 \text{ C/mol e}^-$

A-16 - Una de las pilas secas más utilizadas es la pila de mercurio. Si las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:



1º) Indique cual es la semi-reacción de oxidación y cual la de reducción y en que electrodo se produce cada una de ellas.

2º) Escriba la reacción global ajustada.

3º) Determine la fuerza electromotriz de la pila.

4º) Dibuje un esquema de la pila indicando el sentido de la corriente.

5º) Determine la constante de equilibrio de la reacción.

A-17 - Una pila galvánica está formada por dos semipilas: un electrodo de Al(s) sumergido en una disolución que contiene $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,06 M y una barra de Mn(s) introducida en una disolución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,8 M.

A) Dibujar el esquema de la pila indicando todos sus elementos. Escribir las semirreacciones y la reacción global redox que tiene lugar.

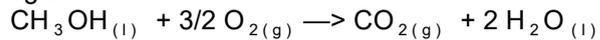
B) Calcular el potencial de la pila, así como la variación de energía libre de Gibbs del proceso que tiene lugar en ella.

DATOS: $E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$; $F = 96500 \text{ C/mol e}^-$. Las sales se encuentran totalmente disociadas

A-18 - Calcular el trabajo útil (ΔG°) que produce un acumulador de plomo cuyo voltaje en condiciones estándar es de 2.02 v. Se pide también: a) La reacción ajustada que tiene lugar en el proceso de descarga, b) Qué electrodo actúa de polo positivo? e) Cuantos kWh, se producirían por gramo de Pb oxidado, y que cantidad de PbO_2 se reduce en el cátodo y en qué se transforma?
DATOS: $1\text{kWh} = 3,6 \cdot 10^6$ Julios. $F = 96485$ culombios. Masas atómicas del O y Pb: 16,0 y 207,2 g/mol respectivamente.

Grupo B-PILAS DE COMBUSTIBLE Y DE CONCENTRACIÓN

B-01 (**)- Si en una pila de combustible sustituimos el hidrógeno por metanol, se tiene una pila que produce la reacción global:



- A) Escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar en ambos electrodos de la pila
B) Calcule la ΔG° de la reacción y el voltaje de la pila en condiciones estándar
C) Calcule el rendimiento teórico de la pila y los kWh producidos por kmol de metanol consumido en condiciones normales.

DATOS

Compuesto	ΔH° (kJ/mol)	ΔS (J/mol.°K)
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	-238,66	126,8
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,14
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	213,64
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,83	69,91

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$1 \text{ F} = 96485 \text{ Culombios}$$

B-02 -(*) Se forma una pila con dos electrodos de hidrógeno introducidos en soluciones 0,1 M de ácido fórmico (HCOOH) y 1,0 M de ácido acético ($\text{CH}_3 - \text{COOH}$) respectivamente. Se pide:

- a) La fuerza electromotriz de la pila.
b) Explicar razonadamente cuál es el polo positivo y cuál el negativo.
c) Representar esquemáticamente la pila.

$$\text{DATOS: } K_a(\text{HCOOH}) = 2,1 \times 10^{-4} ; K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

Grupo C- ELECTROLISIS

- C-01 - Una célula electrolítica contiene un litro de una disolución de sulfato cúprico. Se hace pasar una corriente de 2 Amperios durante 10 horas, al cabo de las cuales se deposita completamente todo el cobre. ¿Cuál era la concentración molar de la disolución inicial?
- C-02 - Tres cubas electrolíticas conectadas en serie contienen sendas disoluciones acuosas de AgNO_3 la primera, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ la segunda y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ la tercera. Se hace pasar una corriente de 10 A durante 2 horas. Determinar la cantidad y naturaleza de las especies desprendidas u obtenidas en cada electrodo de cada cuba.
DATOS: Pesos atómicos: Ag = 107,9 ; Cd = 112,4 ; N = 14,0 ; H = 1,0 ; O = 16,0 ; Zn = 65,4
Potenciales normales de reducción: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = + 0,80 \text{ v}$; $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = - 0,40 \text{ v}$;
 $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = + 0,96 \text{ v}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{OH}^-) = + 0,40 \text{ v}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = - 0,76 \text{ v}$
- C-03 - Se hace pasar una corriente de 5 A durante 2 horas a través de una celda electrolítica que contiene CaCl_2 (fundido). . a) Escriba las reacciones de electrodo. b) Calcule las cantidades, en gramos, de los productos que se depositan o desprenden en los electrodos.
- C-04 - ¿En cuanto tiempo se depositarán 10 g de cadmio en el cátodo, en una reacción electrolítica de una disolución de sulfato de cadmio, si empleamos una corriente eléctrica constante de 2,5 Amperios?. ¿Que gas y que volumen del mismo, medidos en condiciones normales, se desprenderá en el ánodo en el mismo tiempo?
- C-05 - I) En la electrólisis de una disolución de cloruro sódico en disolución acuosa se produce desprendimiento de (Elija razonadamente la respuesta correcta):
a) Cloro en el cátodo y oxígeno en el ánodo
b) Cloro en el ánodo e hidrógeno en el cátodo
e) Cloro en el ánodo y oxígeno en el cátodo
d) Cloro en el cátodo e hidrógeno en el ánodo
II) Determine el pH al finalizar la electrólisis de una disolución 1 M de NaCl
- C-06 - Para la electrolisis del cloruro sódico fundido, en continuo, se emplea un célula electrolítica Downs con cátodo de hierro y ánodo de carbón, la temperatura del baño es de 800°C y emplea una corriente continua con un potencial de 7,0 v. Se pide:
1º) Ajustar las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos y la reacción global.
2º) Calcular el valor del potencial necesario en condiciones estándar para que se produzca la reacción
¿Cual es el valor de la sobretensión en la célula respecto al potencial estándar y cual es su función ?
3º) Calcular la intensidad de corriente necesaria para obtener 1 tn/día de sodio, considerando que el rendimiento en corriente es del 85% y el volumen en $\text{m}^3/\text{día}$, en C.N. de cloro obtenido en las mismas condiciones.
4º) ¿Cuál es la densidad de corriente en la célula si la superficie total de los electrodos es de 2 m^2 ?
DATOS: $F = 96485 \text{ C}$; $V_{\text{molar}} = 22,4 \text{ L/mol}$ en CN ; Masas atómicas de Na y Cl : 23,0 y 35,5 g/mol.
Potenciales estándar de reducción del sodio y del cloro: $E^\circ_{\text{Na}} = - 2,71 \text{ v}$. y $E^\circ_{\text{Cl}} = 1,36 \text{ v}$.
respectivamente.
- C-07 - ¿Qué volumen de gases, medidos en C.N., o pesos de sólidos se obtendrán en cada electrodo de una cuba electrolítica que contiene una disolución acuosa de hidróxido de sodio cuando pasa por ella una corriente de 1000 culombios?
- C-08 - Cuando se electroliza en condiciones apropiadas una disolución acuosa de nitrato de plata, se observa que al cabo de una hora se han depositado en el cátodo 8,05 g de plata. Determinar la intensidad de la corriente y el volumen de gas, medido en Condiciones Normales, que se desprenderá en el ánodo.
DATOS: Potenciales normales de reducción: $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2 = + 0,80 \text{ v}$; $\text{NO}_3^-/\text{NO} = + 0,96 \text{ v}$; $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = + 0,80 \text{ v}$; $\text{O}_2/\text{OH}^- = + 0,40 \text{ v}$.
1 Faraday = 96485 v ; Pesos atómicos: Af = 107,9 ; N = 14,0 ; O = 16,0
- C-09 - El magnesio se obtiene industrialmente por electrólisis del cloruro de magnesio fundido a la temperatura de 750°C .
a) Calcule los kg de magnesio que se obtienen cuando pasa una corriente de 2.000 A a través de la celda electrolítica durante 10 horas, suponiendo que el rendimiento del proceso es del 88 %.
b) ¿Qué, volumen ocupa el gas desprendido en la celda anterior medido en condiciones normales?
- C-10 - Tenemos dos vasijas, una contiene una disolución de nitrato de plata y la otra, contiene agua acidulada con

unas gotas de ác. Sulfúrico.

Al pasar una corriente eléctrica simultáneamente a través de ambas disoluciones, en la primera se depositan 0,093 g de plata, mientras que en el cátodo de la segunda se desprenden 9,6 mL de Hidrógeno, medidos en C.N.

Determine: a) El peso atómico de la plata

b) Qué elementos y en qué cantidad se obtienen en los ánodos de ambas vasijas

C-11 - Dos cubas electrolíticas conteniendo sendas disoluciones acuosas de nitrato de plata y sulfato de hierro(II) están conectadas en serie. Por ellas pasa una corriente eléctrica durante 12 minutos y en el cátodo de la primera se depositan 0,810 g de plata metálica. Calcule: a) La intensidad de la corriente utilizada. b) El volumen de gas desprendido en el ánodo de la primera, medido en C.N. C) La cantidad de hierro depositada en el cátodo de la segunda

C-12 - Se quiere hacer la electrolisis de una disolución que es 0,3M en Zn^{2+} y 0,3M en Cu^{2+} . Sabiendo que $E^{\circ} Cu^{2+}/Cu = 0,34V$ y $E^{\circ} Zn^{2+}/Zn = -0,76 v$, indique:

a) Qué metal se depositará primero

b)Cuál será la concentración del ión que se deposita en primer lugar cuando comience a depositarse el segundo.

C-13 - Al tratar 20 ml de una disolución de nitrato de plata con un exceso de ácido clorhídrico se forman 0,56 g de cloruro de plata y ácido nítrico.

a) ¿Cuál es la molaridad de la disolución de nitrato de plata?

b) ¿Cuál será la intensidad de corriente necesaria para depositar por electrolisis la plata existente en 50 ml (le la disolución de nitrato de plata en un tiempo de 2 horas?

C-14 -(*) Se quiere platear una pequeña pieza cúbica de latón de 3 cm de arista. Para ello se coloca la pieza como cátodo en una cuba electrolítica, que contiene una disolución acuosa de un complejo cianurado de plata ($Ag(CN)_2$) en medio alcalino, se cierra el circuito mediante un ánodo inerte y se hace pasar una corriente 1,25A de intensidad, durante 1 h.

a) Escriba la reacción de reducción que tiene lugar sobre el cátodo.

b) Calcular los gramos de plata que se depositan sobre la pieza si el rendimiento en corriente del proceso electrolítico es del 85%.

c) ¿Cuál es el espesor medio de la capa de plata sobre la pieza.

d) Considerando que en el ánodo se desprende O_2 . Escriba la reacción que tiene lugar, así como el volumen de O_2 producido en condiciones normales.

Datos: Masas atómicas del O y Ag: 16,0 y 107,9 g/mol. Densidad de la plata 10 g/cc. $F = 96480 cu$.

Volumen molar 22,4 L/mol.

C-15 - Se desea, mediante electrolisis, cubrir una superficie metálica de $15 cm^2$ con 1 mm de espesor de plata, haciendo pasar una corriente eléctrica de 3,0 Amperios. Calcular la cantidad de electricidad que será necesaria así como el tiempo requerido.

DATOS: Densidad de la plata = $10,5 g/cm^3$

Faraday = 96487 Culombios/mol

Masa atómica de la plata = 107,87

C-16 - A través de 250 mL de una disolución de sulfato de cobre, en la que hay contenidos 0,6 g de cobre, se pasa una corriente de 1,2 amperios. Con estos datos de potenciales de electrodo: $E^{\circ} (Cu^{2+}/Cu^0) = 0,34V$; $E^{\circ} (SO_4^{2-}/SO_3^{2-}) = 0,17V$; $E^{\circ} H^+/H_2 = 0,00V$; $E^{\circ} (O_2/H_2O) = 1,23V$; $F = 96.500C$ y masa atómica del Cu=63,546, señale las respuestas correctas en las siguientes preguntas:

1ª.- Mientras hay Cu^{2+} , en el cátodo y en el ánodo, tienen lugar respectivamente los procesos de:

- Reducción del SO_4^{2-} y oxidación del H_2O
- Reducción del Cu^{2+} y oxidación del H_2O
- Reducción del Cu^{2+} y oxidación del SO_3^{2-}
- Reducción del H^+ y oxidación del H_2O

2ª.- Cuando ya no hay Cu^{2+} , en el cátodo y el ánodo tienen lugar respectivamente los procesos de:

- Reducción del SO_4^{2-} y oxidación del H_2O
- Reducción del H^+ y oxidación del H_2O
- Oxidación del SO_3^{2-} y reducción del H_2O
- Oxidación del H_2 y reducción del SO_3^{2-}

3ª.- El pH de la disolución final, después de que se haya depositado todo el cobre, será:

- 1,12
- 1,21

- c) El mismo que había inicialmente
- d) Ninguna salida es correcta.

4ª.- El tiempo que deberá estar pasando la corriente para que se deposite todo el cobre, suponiendo que el rendimiento es del 85%, será:

- a) 1.518 s
- b) 1.786,6 s
- c) 759,2 s
- d) 898,1 s

C-17 - Se hace pasar una corriente de 0,5 A durante 2 horas, a través de 1 litro de disolución de nitrato de plata 0,1 M. Una vez finalizada la electrolisis y sabiendo que la masa atómica de la plata es igual a 107,9 señale el resultado que crea correcto en las siguientes preguntas: (DATOS : Peso atómico: Ag = 107,9; $F = 96500 \text{ C}$)

1ª.- El peso de plata que se ha depositado en el cátodo será:

- a) 10,79 g
- b) 6,79 g
- c) 40,2 g
- d) Ninguna de ellas

2ª.- La cantidad de electricidad que se ha consumido en el proceso es:

- a) 3600 Amperios
- b) 3600 Culombios
- c) 0,037 Culombios
- d) Ninguna de ellas

3ª.- El rendimiento de este proceso de recuperación de plata es:

- a) 37,31%
- b) 74,62%
- c) 40,26%
- d) Ninguna de ellas

4ª.- La concentración de iones plata que queda en la disolución al final será:

- a) $6,3 \cdot 10^{-3}$
- b) $6,3 \cdot 10^{-2}$
- c) $6,3 \cdot 10^{-1}$
- d) Ninguna de ellas

5ª.- El tiempo necesario para que se deposite toda la plata es:

- a) 12099 s
- b) 4825 s
- c) 19300 s
- d) Ninguno de ellos

C-18 - En el proceso electrolítico de una disolución acuosa ácida se producen hidrógeno y oxígeno.

- a) Establezca ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, señalando el electrodo en el que se producen y la reacción global del proceso.
- b) Calcule la cantidad de oxígeno, en gramos, que se forma cuando una corriente de 1,5 amperios pasa durante 5 horas a través de la celda electrolítica.
- c) Calcule el volumen de hidrógeno obtenido durante el mismo proceso, en condiciones estándar.

C-19 - Se pretende depositar Cr metal, por electrolisis, de una disolución ácida que contiene óxido de cromo(VI) CrO_3

- a) Escriba la semirreacción de reducción.
- b) ¿Cuántos gramos de Cr se depositarán si se hace pasar una corriente de $1 \cdot 10^4 \text{ C}$?
- c) Cuanto tiempo tardará en depositarse un gramo de Cr si se emplea una corriente de 6 A

C-20 - Para niquelar en baño de sulfato de níquel se emplea una corriente de 15 A. En el cátodo se liberan hidrógeno y níquel, con un rendimiento del 60% respecto a la liberación de este último. Se pide:

- a) Los gramos de níquel depositados por hora.
- b) El espesor de la capa de níquel, si el cátodo es una hoja de forma circular, de 4 cm de diámetro, que es niquelada por ambas caras.
- e) El volumen de hidrógeno que es desprendido por hora, medido en condiciones normales..

DATOS Masas atómicas (g/at-g): H = 1,00; Ni = 58,71
Densidad del níquel: 8,9 g/mL

C-21 - A través de tres células electrolíticas, conectadas en serie, pasan 0,2 F durante un cierto tiempo. Una de las células contiene una sal de plata, otra ion cinc, y la tercera una sal férrica. Admitiendo que solo hay reducción de "ion a metal", ¿cuántos gramos de cada metal se depositarán?

C-22 - Calcular el número de toneladas diarias de aluminio que podrán obtenerse de 60 cubas electrolíticas con una mezcla en fusión de óxido de aluminio y criolita (Na_3AlF_6) si cada cuba funciona con una intensidad de 12000 A y el rendimiento catódico de la corriente es del 75%.

DATO: Masas atómicas (g/at-g): Al: 26,98;

C-23 - ¿En cuanto tiempo se depositarán 10 g de cobre en el cátodo, en una reacción electrolítica de una disolución de sulfato de cobre, si empleamos una corriente eléctrica constante de 2,5 Amperios?.

¿Sabiendo que en el ánodo se desprende oxígeno, que volumen del mismo, medidos en condiciones normales, se desprenderá en el mismo tiempo?.

Datos: Potenciales normales de reducción: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = + 0,34 \text{ v}$; $\text{O}_2/\text{OH}^- = + 0,40 \text{ v}$

Masas atómicas: Cu: 63,5 ; H = 1,0 ; O = 16,0

C-24 - Durante 3 horas se hace pasar una corriente eléctrica constante a través de dos celdas electrolíticas colocadas en serie. Uno de los electrolitos es una disolución de nitrato de plata y el otro una disolución de sulfato de cobre (II). Si en el cátodo de la primera se deposita 0,60 gramos de plata metálica:

- ¿Cuántos culombios pasan a través de las dos disoluciones?
- ¿Cuántos gramos de cobre se depositan?
- ¿Cuál fue la intensidad de la corriente durante la electrolisis?

Datos: masa molar (g/mol): Ag = 107,9; Cu = 63,5; N = 14,0; O = 16,0; S = 32,0; F = 96.500C/mol

C-25 - Se construye una celda electrolítica formada por cloruro sódico fundido depositado en un vaso de precipitados con dos electrodos de platino. Dicha celda se une a una fuente externa de energía eléctrica que produce una intensidad de 6 amperios durante una hora.

- Indíquese los procesos que tiene lugar en la celda y calcúlese su potencial
- Calcúlese la cantidad de producto obtenido en cada electrodo de la celda, en gramos si el producto obtenido es sólido y en volumen en litros en condiciones normales si el producto es gaseoso

DATOS: masa atómica (g/mol) de Na= 23,0 Cl= 35,5. $E^\circ \text{Na}^+/\text{Na} = -2,71\text{V}$
 $E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36\text{V}$; F = 96500 C/mol.e

Grupo D- CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS REDOX

D-01 (*)- Sea la célula $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$. Calcula: a) la fem de la célula galvánica a 25°C; b) la función de Gibbs de la reacción; c) la constante de equilibrio una vez alcanzado éste.

D-02 (*) A partir de la siguiente información: $\text{Pb}_{(\text{ac})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$ $E^\circ = -0,126\text{V}$
 $\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})} + \text{SO}_{4(\text{ac})}^{2-}$; $E^\circ = -0,356\text{V}$
Determinar la K_{sp} , para el $\text{PbSO}_{4(\text{s})}$ a 25 °C

D-03 (*)- Se prepara la pila $\text{Sn}_{(\text{s})} / \text{Sn}^{2+}(\text{xM}) // \text{Pb}^{2+}(2\text{M}) / \text{Pb}_{(\text{s})}$ con una fem de 0,087 V a 25°C. Se pide:
a) El valor del potencial estándar y la reacción neta que tiene lugar
b) La concentración de Sn^{2+} en la celda
c) La constante de equilibrio de la reacción
DATOS $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13\text{V}$; $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14\text{V}$

D-04 (*) A una disolución de cloruro de cobre(II) 0,05 M se le añade una lámina de zinc metálico. Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c así como las concentraciones de las especies en equilibrio.
DATOS: Potenciales normales de reducción: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^\circ) = -0,76\text{V}$. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ) = +0,34\text{V}$.

D-05 (*)- En una pila formada por los electrodos Au^{3+}/Au y Ti^{+1}/Ti se pide:
a) Escribir la reacción global que se produce y determinar el potencial normal de la pila.
b) Calcular la variación de energía libre estándar y la constante de equilibrio a 25 ° C.
c) Calcular E° de la pila a 25°C cuando $[\text{Au}^{3+}] = 10^{-2}\text{M}$ y $[\text{Ti}^{+1}] = 10^{-4}\text{M}$

Datos: $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}$ y $E^\circ_{\text{Ti}^{+1}/\text{Ti}}$ son 1,50 V y -0,34 V respectivamente.

D-06 (*)- Una celda voltaica se prepara a partir de las siguientes semiceldas: $\text{Pb}_{(\text{ac})}^{2+} / \text{Pb}_{(\text{s})}$ y $\text{Mn}_{(\text{ac})}^{2+} / \text{Mn}_{(\text{s})}$

Se pide:

- La reacción que tiene lugar en el ánodo
- Escribir la reacción completa y determinar el potencial en condiciones estándar
- Calcular la constante de equilibrio

DATOS: Potenciales Normales: $E^\circ(\text{Pb}_{(\text{ac})}^{2+} / \text{Pb}_{(\text{s})}) = -0,13\text{V}$; $E^\circ(\text{Mn}_{(\text{ac})}^{2+} / \text{Mn}_{(\text{s})}) = -1,18\text{V}$

Grupo E: CORROSIÓN

E-01 -(**) Se quiere proteger de la corrosión una pieza estructural de acero introducida en agua conectándola a un ánodo de sacrificio. Indicar:

a) ¿Qué metales seleccionaríamos para tal fin:



b) Por problemas de fabricación se decide utilizar un ánodo de 1,5 Kg de magnesio. Escribir las reacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar en el proceso redox de protección de la pieza metálica y la reacción redox total

c) Si la corriente que circula entre el ánodo y la pieza metálica tiene una intensidad de 2A, ¿Cuánto tiempo tardará en agotarse el ánodo?

Datos: $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,263\text{V}$; $F=96500\text{C/mol}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40\text{V}$. Masa molar(g/mol) Mg = 24,3

E-02 (**)- Un depósito de hierro de forma cilíndrica, de 4 metros de altura y 2 metros de diámetro se mantiene en promedio lleno de agua al 80% de su capacidad. Se ha medido que la intensidad total que circula a tierra es 0,1 A. y se ha determinado que en la oxidación del depósito se forma únicamente hidróxido ferroso.

1°. Escriba las semi-reacciones de oxidación y reducción y la reacción global.

2° Calcule la corriente eléctrica que circula por cada gramo de hierro que se oxida y la cantidad de carga que se genera por gramo de hierro oxidado.

3°. Suponiendo que la corrosión es homogénea en toda la superficie cubierta por agua, lo que supone que la concentración de oxígeno no varía con la altura en todo el volumen del depósito, determinar la pérdida anual de masa de hierro y también la de espesor de la pared del depósito.

DATOS: masa atómica del Fe; O; H; son respectivamente: 55,86; 16 y 1 g/mol:

Densidad del hierro $7,87\text{ g/cm}^3$

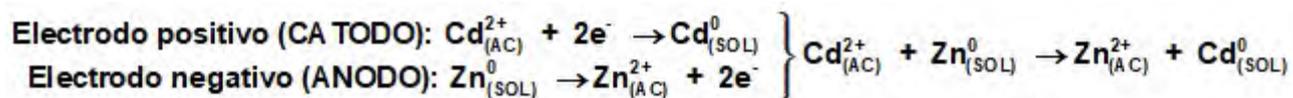
1 Faraday = 96485 C.

ELECTROQUÍMICA- PILAS - A-01

Escribir las semirreacciones y la reacción neta de la pila $Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(ac)} // Cd^{2+}_{(ac)} / Cd_{(s)}$. Determinar el potencial normal de la pila e indicar el flujo de electrones y los electrodos positivo y negativo

RESOLUCIÓN

Las dos semirreacciones de esta pila son



y los electrones van desde el electrodo negativo: el ánodo en el cual tiene lugar la oxidación (Zn) al electrodo positivo, el cátodo en el cual tiene lugar la reducción: (Cd)

El potencial de la pila es: $E^{\circ} = E^{\circ}(Cd^{2+}_{(ac)} / Cd_{(s)}) - E^{\circ}(Zn^{2+}_{(ac)} / Zn_{(s)}) = -0,40 + 0,76 = \mathbf{0,36 \text{ voltios}}$

ELECTROQUÍMICA- PILAS A-02

Tenemos una pila formada por un electrodo de cobre y otro de cinc sumergidos en una disolución acidulada de sulfato de cobre, por la que pasa una corriente de 10 Amperios durante 1 hora. Determinar: a) El valor de su f.e.m. y cual será el polo positivo. b) Los gramos de cobre que se habrán depositado al cabo de la hora.

RESOLUCIÓN

El ánodo, (polo negativo) es aquel electrodo en el cual se produce la oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

El cátodo, (polo positivo) es aquel electrodo en el cual se produce la reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$

por lo que la reacción total de la pila es: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+} \Rightarrow \text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$

El potencial normal será: $E^0 = E^0_{(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+})} + E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)} = 0,763 + 0,337 = 1,10 \text{ v}$

La cantidad de cobre depositada nos viene dada por la ley de Faraday, ya que el número de equivalentes de cobre (g/Peq y el Peq= Patómico/v) siendo la valencia del cobre es el número de electrones intercambiados en su reacción de reducción: 2) ha de ser igual al número de equivalentes de corriente eléctrica (carga total (I.t) dividido entre el valor del Faraday: 96500 Culombios, que es la carga de un mol de electrones: y así:

$$\frac{g_{\text{Cu}} \cdot v}{P_{\text{atómico}}} = \frac{I \cdot t}{96500} \Rightarrow \frac{g_{\text{Cu}} \cdot 2}{63,54} = \frac{10 \cdot 3600}{96500} \Rightarrow g_{\text{Cu}} = 11,85 \text{ gramos de Cu}$$

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-03

A partir de los siguientes potenciales estándar de reducción, todos ellos a 298°K: $E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,15 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$ A) Decida cual, de los ácidos HCl 1M y/o HNO_3 1M oxidará al Cu^0 hasta Cu^{2+} en condiciones de estado estándar B) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción habidas en cada caso, indicando el oxidante y el reductor, así como el potencial del proceso global

RESOLUCIÓN

Las reacciones que tienen lugar son aquellas en las cuales el Cu^0 se oxide hasta Cu^{2+} , por lo tanto, y teniendo en cuenta los iones que existen en ambas disoluciones:

$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ En este caso, el único que puede actuar como oxidante es el H^+ , el cual si gana un electrón, se reduciría a H_2 pues el ion cloruro Cl^- , no puede actuar como oxidante ya que el Cloro tiene completa su última capa electrónica

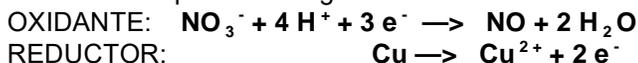
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ En este caso, pueden actuar como oxidantes ambos iones: el H^+ puede reducirse a H_2 mientras que en el caso del NO_3^- puede actuar como oxidante, ya que el N puede ganar electrones para reducir su número de oxidación (valencia) desde 5+ hasta 4+ (formaría NO_2), o bien a 2+ (formaría NO) e incluso más

Para determinar si estos procesos pueden tener lugar o no, comparamos sus potenciales estándar de reducción, y así en este caso podrán oxidar al Cu^0 hasta Cu^{2+} , todos aquellos sistemas cuyos potenciales de reducción tengan valores mayores que el del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$: +0,15 v, y que de entre los dados solamente lo cumple el par: $(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$ el cual existe en la disociación iónica del ácido nítrico: HNO_3

Por tanto el **HCl NO ES CAPAZ DE OXIDAR AL Cu**
 HNO_3 SÍ OXIDARÁ AL Cu HASTA Cu^{2+}

La reacción que tiene lugar en este caso es: $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La reacción iónica total es: $2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 3 \text{Cu} \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Y el potencial del sistema: $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{NO}_3^-/\text{NO}$ $E^{\circ} = -0,15 + 0,96 = +0,81 \text{ v}$

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-04

Para la determinación del producto de solubilidad del sulfuro de zinc se utiliza una pila Daniell: $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$. La concentración de Cu^{2+} se hace 1 M, mientras que en el ánodo se añade sulfuro sódico hasta que la concentración en iones S^{2-} es 1 M y ha precipitado casi todo el zinc. Sabiendo que en esas condiciones el potencial de la pila es 1,78V. Calcular el producto de solubilidad del sulfuro de zinc. Datos: $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

A partir de los datos que nos suministra la pila podemos calcular la concentración de los iones Zn que quedan en la disolución.

La reacción que tiene lugar en esa pila es: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$
El potencial de la misma se determina aplicándole la ecuación de Nernst, que es:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$
 siendo 2 el nº de electrones intercambiados.

Sustituyendo los datos conocidos, teniendo en cuenta que $E^\circ \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} = -E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = +0,76 \text{ v}$,

tenemos que: $1,78 = 0,34 + 0,76 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$ Al despejar: $\lg [\text{Zn}^{2+}] = -23,05$; $[\text{Zn}^{2+}] =$

$10^{-23,05}$ y esta cantidad de Zn^{2+} es la que queda libre en la disociación del ZnS.

El equilibrio de disociación de esta sal es: $\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$ por lo que la expresión de la constante de su producto de solubilidad es: $\mathbf{Ps = [Zn}^{2+}].[S^{2-}]}$

Si para el caso que nos dan la concentración de los iones sulfuro es 1 M y la de los iones Zn(II) la hemos determinado con los datos de la pila ($10^{-23,05}$), al sustituir, nos queda:

$$Ps = 10^{-23,05} \cdot 1; \quad \mathbf{Ps = 10^{-23,05}}$$

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-05

Dada la pila $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} // \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ a) Escribir las reacciones correspondientes a cada electrodo y la reacción total. b) Si todas las concentraciones fueran 0,1 M: calcular el potencial de la pila, indicar cuál sería el electrodo positivo, cuál el negativo y en qué sentido fluirían los electrones en el circuito externo, c) Dibujar un esquema de esa pila y explicar brevemente el papel del puente salino. d) Si la concentración de protones fuera 0,1 M y la de los restantes iones fuera 0,01 M, calcular el potencial de la pila. ¿Se produciría la misma reacción que en el caso anterior? ¿Por qué? Datos: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,510 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

La notación de la pila debe ser: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} // \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:

CÁTODO: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Polo +)
ÁNODO: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$ (Polo -)

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

Los electrones en el circuito exterior van siempre del ánodo al cátodo, aunque el sentido de la corriente eléctrica se toma, por convenio, siempre del polo + (cátodo) al polo - (Ánodo)

El potencial de la pila viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E = \sum E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln Kc \quad \text{O bien expresada en log decimales: } E = \sum E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg Kc$$

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5} \quad \text{para concentraciones 0,1 M sería:}$$

$$E^\circ = -0,771 + 1,510 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[0,1]^5 \cdot [0,1]}{[0,1] \cdot [0,1]^8 \cdot [0,1]^5}; \quad E^\circ = 0,739 - 0,0118 \cdot \lg \frac{1}{(0,1)^8}$$

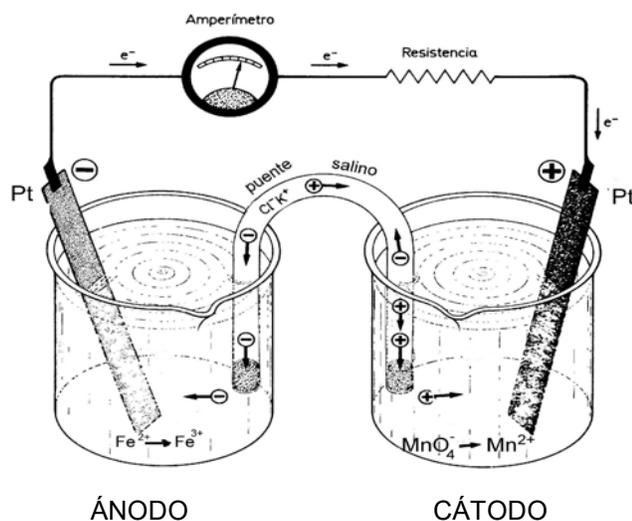
$E^\circ = 0,739 - 0,0944 = 0,645 \text{ V}$, que es el potencial de esta pila para concentraciones 0,1 M

Si se modifican las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio, el potencial de la pila vendría dado por la misma ecuación anterior en la cual se cambiarían los valores de las concentraciones que

aparecen allí: $E^\circ = -0,771 + 1,510 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[0,01]^5 \cdot [0,01]}{[0,01] \cdot [0,1]^8 \cdot [0,01]^5}$ ecuación ésta que al resolverla nos

daría el mismo resultado que en el caso anterior: $E^\circ = 0,739 - 0,0944 = 0,645 \text{ V}$

El esquema de la pila es el siguiente:



El PUENTE SALINO: es un tubo que une ambas semipilas lleno de una sustancia porosa embebida de una disolución de un electrolito y su misión es permitir el paso de iones desde una semipila a la otra y evitar que se polarice ésta ya que al desplazarse los electrones del ánodo al cátodo, en este se irán acumulando cada vez más cargas negativas polarizándose la pila hasta el punto que se detendría el paso de electrones entre ambas semipilas. Puede sustituirse también por un tabique poroso.

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-06

Si una pila Li/ LiCl/Cl₂ ha proporcionado 321.7 watios durante 1 hora, con un voltaje de 4,00 voltios, ¿Cuanto Li se ha consumido? (Datos: Pesos atómicos: Li=6,90 ; Cl=36,5 ; 1 Faraday=96500 C)

- a) $4,40 \cdot 10^{-3}$
- b) $3,57 \cdot 10^{-2}$
- c) 20,7
- d) $4,48 \cdot 10^6$

RESOLUCIÓN

En cualquier proceso químico el número de equivalentes de los reactivos y/o productos es siempre el mismo.

Si se trata de un elemento y/o compuesto, el número de equivalentes químicos es igual a:

$$\text{n}^\circ \text{ equivalentes} = \frac{\text{gramos}}{\text{Peso equivalente}} = \frac{\text{gramos}}{\frac{\text{Peso molecular o atómico}}{\text{valencia}}} = \frac{\text{gramos} \cdot \text{valencia}}{\text{Peso molecular o atómico}}$$

En este proceso, se producen electrones, que conforman la corriente eléctrica que sale de la pila, por lo que el número de equivalentes de esta corriente eléctrica tiene que ser igual al del reactivo consumido. El número de equivalentes de electrones se determina teniendo en cuenta que un equivalente de electrones (es 1 mol de electrones pues su valencia es 1) corresponde a 1 Faraday : ($6,023 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500$ culombios) Y en cualquier corriente eléctrica sabemos que:

$$I = \frac{C}{t} \Rightarrow C = I \cdot t, \text{ por lo que el número de equivalentes de corriente será: } \text{n}^\circ \text{ equivalentes corriente} = \frac{I \cdot t}{96500}$$

Al igualar ambas, la del reactivo y la de la corriente: $\frac{g \cdot v}{Pm} = \frac{I \cdot t}{96500}$, que es la ecuación de Faraday.

En este caso no conocemos la intensidad de la corriente, pero sí su potencia y voltaje, por lo que de acuerdo

con la relación entre ellas: $W = I \cdot V$, por lo que: $I = \frac{W}{V} = \frac{321.7}{4} = 80,425 \text{ Amperios}$

Sustituyendo en la ecuación de Faraday:

$$\frac{g \cdot 1}{6,90} = \frac{80,425 \cdot 3600}{96500}, \text{ de donde: } g = 20,70 \text{ g (Opción c)}$$

La ecuación de Nernst suele aplicarse en la electrolisis en la cual a partir de una corriente eléctrica se obtiene una sustancia, y en este caso se trata del proceso contrario: a partir de un reactivo se obtiene una corriente, pero en ambos casos se cumple siempre que el número de equivalentes ha de ser el mismo

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-07

Dada la pila $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} // \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

- a) Escribir las reacciones correspondientes a cada electrodo y la reacción total.
b) Calcular el potencial normal de la pila si la concentración de protones fuera 0,1 M y la de los restantes iones fuera 0,01 M.

c) ¿Será espontánea la reacción?

Datos: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,510 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

La notación de la pila debe ser: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} // \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:

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

ÁNODO: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$ (Polo -)

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

Los electrones en el circuito exterior van siempre del ánodo al cátodo, aunque el sentido de la corriente eléctrica se toma, por convenio, siempre del polo + (cátodo) al polo - (Ánodo)

El potencial de la pila viene dado por la ecuación de Nernst: $E^\circ = \sum E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln Kc$, que para

este caso será: $E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{8,31298}{5.96496} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5}$ para las

concentraciones dadas es M sería:

$$E^\circ = -0,771 + 1,510 - \frac{0,0257}{5} \ln \frac{[0,01]^5 \cdot [0,01]}{[0,01] \cdot [0,1]^8 \cdot [0,01]^5}; \quad E^\circ = 0,644 \text{ v}$$

La espontaneidad de un proceso se produce cuando la energía libre toma valores negativos: $\Delta G < 0$, y su valor viene dado por la expresión: $\Delta G = -n.F.E_{\text{PILA}}$, por lo que para este proceso será:

$$\Delta G = -5.96496 \cdot 0,833 = -401905 \text{ j/mol, de manera que sí será espontánea}$$

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-08

Se introduce una barra de cadmio en una disolución 1 M de iones Cd^{2+} y otra barra de Ag en una disolución 1 M de Ag^+ . Se conectan eléctricamente ambas y se unen mediante un puente salino. Escribe las reacciones que tienen lugar en cada electrodo, identificando el ánodo y el cátodo, la reacción global de la pila y calcule la FEM de la misma y dibuje un esquema de esta pila identificando cada uno de los elementos que la forman.

DATOS. Potenciales normales de reducción: $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0 = -0,40 \text{ v}$; $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = +0,80 \text{ v}$

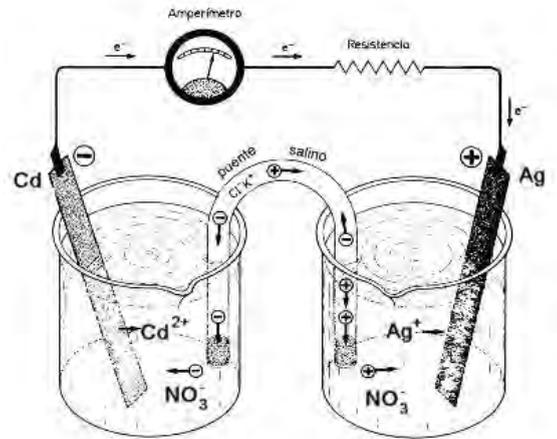
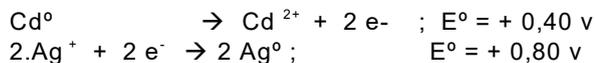
RESOLUCIÓN

En el ánodo tendrá lugar la oxidación de aquel sistema cuyo potencial normal de reducción sea menor, que en este caso es el $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$, mientras que en el cátodo se producirá la reducción del sistema con potencial normal más alto, que es el Ag^+/Ag^0 . Las semirreacciones correspondientes a estos dos electrodos son, por tanto:

ÁNODO: $\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^-$; $E^0 = +0,40 \text{ v}$

CÁTODO: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$; $E^0 = +0,80 \text{ v}$

las cuales, una vez ajustadas:



ELECTROQUÍMICA - PILAS A-09

Dada la pila: $\text{Mg}_{(s)} / \text{Mg}^{2+}_{(ac)} (1\text{M}) // \text{Cu}^{2+}_{(ac)} (1\text{M}) / \text{Cu}_{(s)}$

Se pide:

- Escribir las semireacciones y la reacción neta de la pila y determinar el potencial normal de la pila.
- Calcular la concentración de iones Cu^{2+} en el equilibrio si se añade un exceso de $\text{Mg}_{(s)}$ a una disolución 0,2 M de iones Cu^{2+}

Datos. $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

- a) La representación de la pila, que nos dan, es: $\text{Mg}_{(s)} / \text{Mg}^{2+}_{(ac)} (1\text{M}) // \text{Cu}^{2+}_{(ac)} (1\text{M}) / \text{Cu}_{(s)}$, de la cual deducimos qué especies son los reactivos (la primera de las especies de cada electrodo) y cuales los productos de la reacción

- Ánodo: Se produce la oxidación del Mg: $\text{Mg}_{(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + 2 e^{-}$

- Cátodo: Se produce la reducción del Cu^{2+} $\text{Cu}^{2+}_{(ac)} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

Reacción global de la pila: $\text{Mg}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(ac)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)}$

El potencial normal vendrá dado por la suma de los potenciales de ambos electrodos:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^{\circ}_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = 0,34 - (-2,38); E^{\circ} = +2,72 \text{ v}$$

- b) El valor de la constante de equilibrio se calcula a partir de la ecuación de Nernst:

$$E = \sum E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \text{Ln}Kc \text{ teniendo en cuenta que en el estado de equilibrio } E = 0, \text{ por lo que, al}$$

sustituir todos los valores, que conocemos, nos queda: $0 = 2,72 - \frac{8,31.298.T}{2.96485} \cdot \text{Ln}Kc$, de donde

deducimos el valor de $Kc = 1,12.10^{92}$

El alto valor de esta constante de equilibrio nos indica que el equilibrio está extremadamente desplazado hacia la derecha, $\text{Mg}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(ac)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)}$, por lo que podemos suponer que la reacción es prácticamente completa; ello nos indica que la cantidad de cobre que hemos añadido habrá reaccionado prácticamente todo, formándose una cantidad de iones Mg^{2+} equivalente a la que teníamos inicialmente de Cu^{2+} ya que la reacción estequiométrica es mol a mol. Por tanto en el equilibrio la concentraciones de iones Mg^{2+} será prácticamente 0,2 M, mientras que la del ion Cu^{2+} será la estrictamente necesaria para que se cumpla la expresión de la constante de equilibrio:

$$\text{Mg}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(ac)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} \quad Kc = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}; 1,12.10^{92} = \frac{0,2}{[\text{Cu}^{2+}]};$$

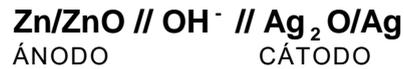
$$[\text{Cu}^{2+}] = 1,78.10^{-93} \text{ Molar}$$

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-10

Una pila de "Boton" está formada por dos electrodos uno de Zn/ZnO y otro de Ag/Ag₂O y un gel alcalino que actúa como electrolito. Se pide: a) Representar un esquema de la pila indicando que electrodo actúa de cátodo. b) Indique que semireacciones se producen sobre los electrodos y la reacción global en el proceso de descarga. c) Cual es el potencial teórico de la pila. DATOS: Energía libre estandar de formación del ZnO y Ag₂O, son respectivamente: $\Delta G^{\circ}_{\text{ZnO}} = -318,2 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta G^{\circ}_{\text{Ag}_2\text{O}} = -11,2 \text{ kJ/mol}$. $F = 96485 \text{ Cu}$.

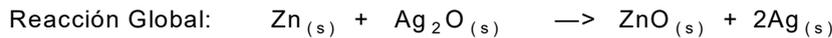
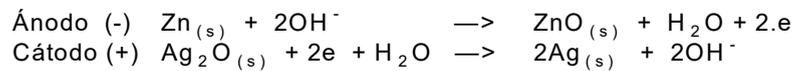
RESOLUCIÓN

a) El esquema de la pila será:



B) Dado que la ΔG° de formación para el ZnO es mas negativa que para el Ag₂O, puestos en contacto el Zn tiende a oxidarse mas fácilmente que la Ag, por lo tanto actuará de cátodo y será el polo (-) de la pila. Por tanto el cátodo, que es donde se produce la reducción será el electrodo de Ag/Ag₂O será el polo (+).

Las reacciones que se producen en la descarga son:



C) El potencial teórico de la pila se calculará determinando la $\Delta G^{\circ}_{\text{pila}}$, que corresponderá al de la reacción global, que es:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{productos}} - \Delta G^{\circ}_{\text{reactivos}} = -318,2 - (-11,2) = -307,0 \text{ kJ/mol}$$

Teniendo en cuenta la relación existente entre la Energía Libre de Gibbs (ΔG) y el potencial: $\Delta G^{\circ}_{\text{pila}} = -n.E.F$ podremos calcular éste:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{pila}} = -n.E_{\text{PILA}} \cdot F \quad E_{\text{PILA}} = \frac{-\Delta G_{\text{PILA}}}{n.F} = \frac{307000}{2.96485}$$

$$E_{\text{PILA}} = 1,59 \text{ v}$$

ELECTROQUÍMICA - PILAS A-11

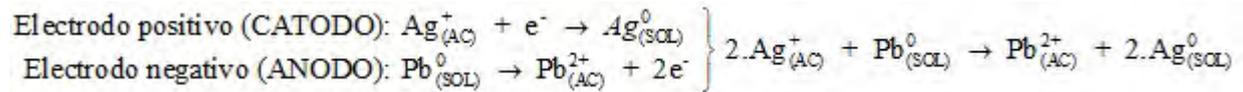
Una pila electroquímica está formada por un electrodo de plata sumergido en una disolución 1 M de Ag^+ y otro electrodo de plomo sumergido en una disolución 1M de Pb^{2+} . A) Escriba las semirreacciones correspondientes a ambos electrodos indicando cual es el ánodo y cual el cátodo, así como la reacción total. B) Determine el potencial normal de la pila así obtenida.

DATOS: Potenciales estándar de reducción: $E^{\circ} \text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ} = +0,80 \text{ v}$; $E^{\circ} \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{\circ} = -0,13 \text{ v}$

RESOLUCIÓN

Las dos semirreacciones de esta pila son

El electrodo de mayor potencial será el que gana electrones: se reduce y es el CÁTODO, en este caso es el $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}$, mientras que el electrodo de menor potencial será el que pierda electrones (se oxida) y es el ÁNODO, en este caso es el electrodo: $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{\circ}$



y los electrones van desde el electrodo negativo: el ánodo en el cual tiene lugar la oxidación (Pb), que es aquel electrodo de menor potencial, hacia el electrodo positivo, el cátodo en el cual tiene lugar la reducción: (Cd)

El potencial de la pila es la suma de los potenciales de los electrodos tal y como están en la reacción::

$$E^{\circ} = E^{\circ} (\text{Ag}^+_{(\text{ac})} / \text{Ag}^{\circ}_{(\text{s})}) + E^{\circ} (\text{Pb}^{\circ}_{(\text{s})} / \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})}) = E^{\circ} (\text{Ag}^+_{(\text{ac})} / \text{Ag}^{\circ}_{(\text{s})}) - E^{\circ} (\text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} / \text{Pb}^{\circ}_{(\text{s})}).$$

$$E^{\circ} = + 0,80 + 0,13 = \mathbf{0,93 \text{ voltios}}$$

ELECTROQUÍMICA PILAS A-12

El potencial normal para el electrodo de níquel a 25°C es -0,250 V. Calcular el potencial para una disolución 0,01 M de iones níquel (II).

RESOLUCIÓN

Le aplicamos la ecuación de Nernst: $E = E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \ln Q_i$

La reacción de reducción de este electrodo es: $\text{Ni}^{2+} + 2.e \rightarrow \text{Ni}^{\circ}$, por lo

que aplicada la ecuación de Nernst a esta reacción es: $E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{\circ}}^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]}$

$$E = -0,25 - \frac{8,31298}{2,96496} \ln \frac{1}{0,01}$$

$$E = -0,25 - 0,059 ; \mathbf{E = - 0,309 V}$$

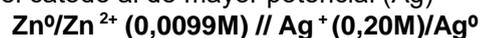
ELECTROQUÍMICA - PILAS A-13

Calcular el potencial de una celda galvánica formada por una semicelda en la cual se sumerge un alambre de plata en una solución Ag^+ (0,20 M) Y otra por un electrodo de Zn en una solución Zn^{2+} (0,0099 M).

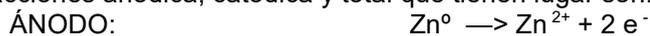
Datos: $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$ $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

La representación de esta pila galvánica, en la cual el ánodo corresponde al electrodo de menor potencial (Zn) y el cátodo al de mayor potencial (Ag)



Las reacciones anódica, catódica y total que tienen lugar son:



Para calcular el potencial de esta pila hemos de aplicarle la Ecuación de Nernst, ya que las concentraciones de las especies en los electrodos no son 1M:

$$E = \Sigma E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Kc$$

Donde: - **n**: N° de electrones intercambiados en el proceso

- **F**: Faraday = 96486 Culombios

- **R**: Constante de los gases ideales = 8,314 J/mol.°K

- **T**: Temperatura absoluta a la cual tiene lugar el proceso

- **E**: Potencial de la pila

Para este caso concreto, será:

$$E = E^\circ (\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}) + E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0) - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96486} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} ; E = 0,76 + 0,80 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96486} \ln \frac{[0,0099]}{[0,20]^2}$$

$$E = 0,76 + 0,80 + 0,018 = + 1,578 \text{ V}$$

ELECTROQUÍMICA PILAS A-14

Se quiere construir una pila con un electrodo de Ni, en presencia iones Ni^{2+} en una concentración 2N, y otro de cobre en presencia de iones Cu^{2+} en concentración 2N.

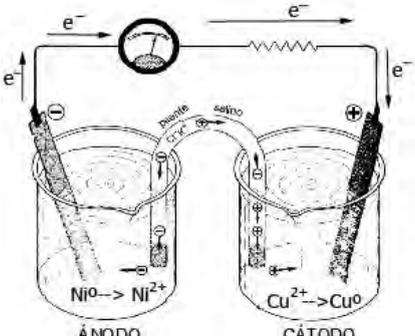
Se pide:

- 1.- Esquema de la pila y Calcular la f.e.m.
- 2.- Escribir la reacción total de la pila cuando funciona
- 3.- Señalar la dirección de los electrones en el circuito externo.
- 4.- Indicar si se produce o no traspaso de iones entre los semi-elementos.
- 5.- Indicar si la pila funcionará, considerando la constante de equilibrio.

Datos: Potenciales $Ni^{2+}/Ni^0 = -0,23$ v y $Cu^{2+}/Cu^0 = +0,34$ v

RESOLUCIÓN

- a) Las concentraciones molares (necesarias para aplicar la ecuación de Nerst) de ambos iones se determinan teniendo en cuenta la relación entre Normalidad y Molaridad: $N=M \cdot v$, siendo "v" la "valencia", que en este caso es el número de electrones intercambiados en las reacciones correspondientes (dos en cada caso), por tanto: $2=M \cdot 2 \implies M = 1$ Molar

	$\left. \begin{array}{l} \text{ANODO: } Ni^0 \rightarrow Ni^{2+} + 2.e^- \\ \text{CATODO: } Cu^{2+} + 2.e^- \rightarrow Cu^0 \end{array} \right\} Ni^0 + Cu^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Cu^0$ $E = \sum E^0 - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} + E^0_{Ni^0/Ni^{2+}} - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{1}{1}$ $= +0,34 + 0,23 - 0 \implies E = +0,57 \text{ v}$
--	---

Para que la pila funcione, deben trasladarse iones negativos desde el cátodo al ánodo a través del puente salino (serán los correspondientes al anión compañero del ion Cu^{2+} , ya sean iones cloruro, sulfato, nitrato, ...) Y iones positivos del ánodo al cátodo (en este caso serían iones Ni^{2+}) para mantener el equilibrio eléctrico entre ambos electrodos y evitar que se polarice la pila.

Además, para que funcione espontáneamente, la energía libre (ΔG) debe ser negativa, y su valor viene dado por la expresión:

$$\Delta G = -n.F.E = -2.96500.(+0,57) = -110010 \text{ J, por tanto es espontánea}$$

Si calculamos la constante de equilibrio: $\sum E^0 = \frac{R.T}{n.F} \ln K_c : +0,57 = \frac{8,31.298}{2.96500} \ln K_c$

de donde: $\ln K_c = 44,42$; $K_c = 1,96 \cdot 10^{19}$ por tanto al tener un valor tan alto, el "equilibrio" estará muy desplazado hacia la derecha, es decir, se producirá la reacción

ELECTROQUÍMICA PILAS A-15

Se quiere construir una pila galvánica con los siguientes elementos:

Una placa de Al (s) sumergida en una disolución de Al^{3+} 1,3M

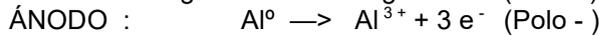
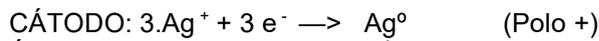
Una placa de Ag (s) sumergida en una disolución de Ag^{1+} 0,5M

- Representar el esquema de la pila, explicar los procesos que tienen lugar en sus electrodos y calcular su potencial estándar
 - Calcular la variación de la energía libre de Gibbs estándar y la constante de equilibrio del proceso
 - Determinar el potencial de la pila en las condiciones descritas anteriormente
- Datos: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66\text{V}$; $E^\circ(\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}^0) = 0,80\text{V}$; $F = 96500\text{C/mol e}^-$

RESOLUCIÓN

a) La notación de la pila debe ser: $\text{Al}^0/\text{Al}^{3+}(1,3\text{M})//\text{Ag}^+(0,5\text{M})/\text{Ag}^0$

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:



Los electrones en el circuito exterior van siempre del ánodo al cátodo, aunque el sentido de la corriente eléctrica se toma, por convenio, siempre del polo + (cátodo) al polo - (Ánodo).

El potencial normal es: $E^\circ = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} - E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0} = 0,80 + 1,66$; **$E^\circ = +2,46\text{v}$**

$$\text{B) } \Delta G = -n.F.E^\circ = -3.96500.2,46 = -712170\text{ J}$$

$$\Delta G = -R.T.\ln K_c \implies -712170 = -8,31.298.\ln K_c \implies \ln K_c = 287 \implies$$

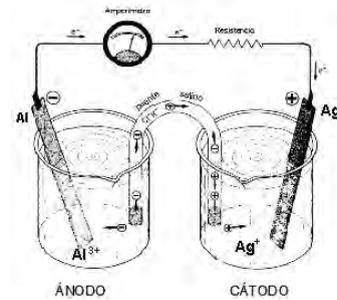
$$\mathbf{K_c = e^{287} = 4,4.10^{124}}$$

C) Para calcular el potencial en otras condiciones, hemos de aplicarle la ecuación de

Nernst: $E = \sum E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln K_c$ la cual, para este caso quedará:

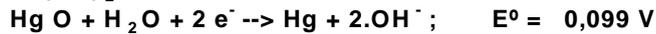
$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} - E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]^3} = 0,80 + 1,66 - \frac{8,31.298}{3.96500} \ln \frac{1,3}{0,5^3}$$

$$\mathbf{E = 2,44\text{ v}}$$



ELECTROQUÍMICA - PILAS A16

Una de las pilas secas más utilizadas es la pila de mercurio. Si las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:



- 1º) Indique cual es la semi-reacción de oxidación y cual la de reducción y en que electrodo se produce cada una de ellas.
- 2º) Escriba la reacción global ajustada.
- 3º) Determine la fuerza electromotriz de la pila.
- 4º) Dibuje un esquema de la pila indicando el sentido de la corriente.
- 5º) Determine la constante de equilibrio de la reacción.

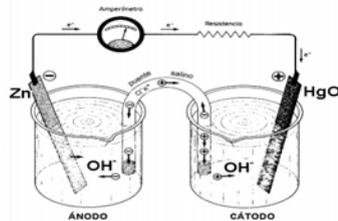
RESOLUCIÓN

El oxidante es el electrodo de mayor potencial, en este caso el de mercurio, que actuará de cátodo, mientras que el reductor, el de menor potencial (el Zn) actuará de ánodo:

ÁNODO (en él se produce la oxidación): $\text{Zn} + 2.\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 e^- ; E^\circ = +1,216 \text{ v}$

CÁTODO (en él se produce la reducción): $\text{Hg O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{Hg} + 2.\text{OH}^- ; E^\circ = 0,099 \text{ v}$

REACCIÓN TOTAL: $\text{Zn} + \text{HgO} + 2.\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{Hg} ; E^\circ = 2,226 \text{ v}$



Esquema de la pila:

Para calcular la constante de equilibrio, utilizamos la ecuación de Nernst: $E = \Sigma E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \text{LnKc}$, teniendo

en cuenta que cuando se alcanza el equilibrio $E = 0$, por lo que: $0 = \Sigma E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \text{LnKc} \implies$

$$\Sigma E^\circ = \frac{R.T}{n.F} \text{LnKc} \implies 2,226 = \frac{8,31.298}{2.96500} \text{LnKc} \implies \text{LnKc} = 173,47 \implies \text{Kc} = e^{173,47} = 2,19.10^{75}$$

ELECTROQUÍMICA - PILAS A17

Una pila galvánica está formada por dos semipilas: un electrodo de Al(s) sumergido en una disolución que contiene Al(NO₃)₃ 0,06 M y una barra de Mn(s) introducida en una disolución de Mn(NO₃)₂ 0,8 M.

A) Dibujar el esquema de la pila indicando todos sus elementos. Escribir las semirreacciones y la reacción global redox que tiene lugar.

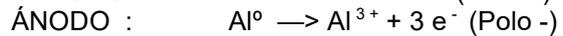
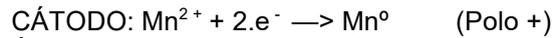
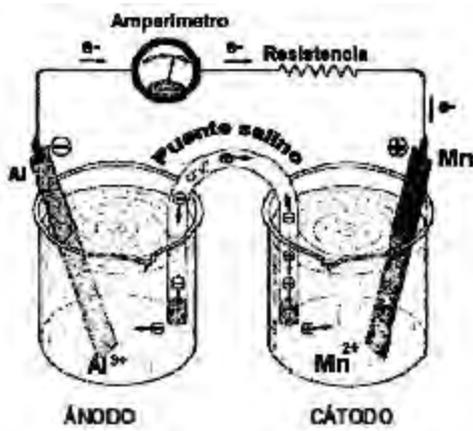
B) Calcular el potencial de la pila, así como la variación de energía libre de Gibbs del proceso que tiene lugar en ella.

DATOS: E°(Al³⁺/Al) = -1,66 V ; E°(Mn²⁺/Mn) = -1,18 V ; F = 96500 C/mol e⁻. Las sales se encuentran totalmente disociadas

RESOLUCIÓN

a) La notación de la pila debe ser: **Al⁰ / Al³⁺(0,06M) // Mn²⁺(0,8M) / Mn⁰**

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:



Los electrones en el circuito exterior van siempre del ánodo al cátodo, aunque el sentido de la corriente eléctrica se toma, por convenio, siempre del polo + (cátodo) al polo - (Ánodo).

El potencial normal es:

E° = E°_{Mn²⁺/Mn⁰} - E°_{Al³⁺/Al⁰} = -1,18 + 1,66; **E° = +0,48 v** pero en este caso, el potencial de la pila viene influido también por la concentración de ambas sales, de manera que el potencial real hemos de calcularlo utilizando la ecuación de Nernst, que es:

$$E = \sum E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln Kc \text{ la cual, para este caso quedará: } E = E^\circ_{Mn^{2+}/Mn^0} - E^\circ_{Al^{3+}/Al} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{[Al^{3+}]^2}{[Mn^{2+}]^3} =$$

$$E = -1,18 + 1,66 - \frac{8,31298}{6.96500} \ln \frac{(0,06)^2}{(0,8)^3} ; \quad \mathbf{E = 0,50 v}$$

B) $\Delta G = -n.F.E^\circ = - 6.96500.0,50 = - 289500 \text{ J} = \mathbf{-289,5 kJ}$

ELECTROQUÍMICA PILAS A-18

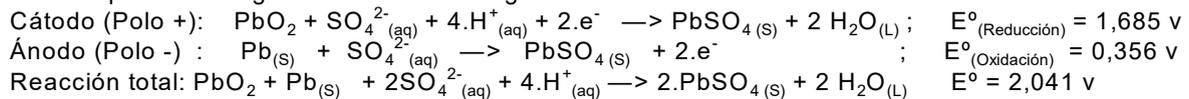
Calcular el trabajo útil (ΔG°) que produce un acumulador de plomo cuyo voltaje en condiciones estándar es de 2.02 v. Se pide también: a) La reacción ajustada que tiene lugar en el proceso de descarga, b) Qué electrodo actúa de polo positivo? e) Cuantos kWh, se producirían por gramo de Pb oxidado, y que cantidad de PbO_2 se reduce en el cátodo y en qué se transforma?

DATOS: 1kWh = $3,6 \cdot 10^6$ Julios. F = 96485 culombios. Masas atómicas del O y Pb: 16,0 y 207,2 g/mol respectivamente.

RESOLUCIÓN

El acumulador de plomo es una batería secundaria que genera una fem de 12 v y está formada por 6 placas cada una de las cuales genera 2 v. Los electrodos de cada placa (o celda) entre los que se produce la transferencia de electrones, están formados por Plomo metálico poroso y PbO_2 , sumergidos en ác. Sulfúrico y separados por unas láminas de fibra de vidrio.

Las reacciones que tienen lugar durante la descarga son:



El trabajo útil, o energía libre de Gibbs; ΔG está relacionado con el potencial normal de la pila por la expresión: $\Delta G^\circ = -n.F.E^\circ$, siendo n: N° de electrones intercambiados, F: Faraday = 96485 C/mol y E° el potencial normal de la pila; al sustituir, teniendo en cuenta en el proceso se intercambian dos electrones:

$$\Delta G^\circ = -2.96485.2,041 = -393851 \text{ Julios/mol} ; \quad \Delta G^\circ = -393,851 \text{ Kj/mol}$$

Para calcular los Kwh producidos por cada g de Pb, hemos de tener en cuenta que la cantidad anterior es la correspondiente a 1 mol, y así:

$$\text{Energía desprendida} = 393851 \frac{\text{Julios}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\text{g}}{207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1900,83 \text{ J} = \frac{1900,83 \text{ J}}{3600000 \frac{\text{J}}{\text{kWh}}} = 5,28 \cdot 10^{-4} \text{ Kwh por cada g de Pb}$$

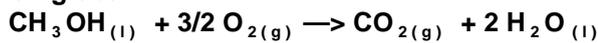
Para calcular la cantidad de PbO_2 que se reduce en el cátodo, hemos de tener en cuenta la estequiometría del proceso: $PbO_2 + Pb_{(s)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4.H^+{}_{(aq)} \longrightarrow 2.PbSO_4(s) + 2 H_2O_{(L)}$, donde vemos que por cada mol de Pb que se oxida, se reduce 1 mol de PbO_2 (es decir, el mismo número de moles) que se convierte en $PbSO_4$.

$$\text{Así en 1 g de Pb: } n^\circ \text{ moles de Pb: } \frac{1\text{g}}{207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4,83 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Pb oxidadas}$$

$$\text{Por tanto se reducen } 4,83 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } PbO_2 \Rightarrow 4,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 239,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,15 \text{ g de } PbO_2 \text{ se reducen}$$

ELECTROQUÍMICA - B-01

Si en una pila de combustible sustituimos el hidrógeno por metanol, se tiene una pila que produce la reacción global:



- A) Escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar en ambos electrodos de la pila
 B) Calcule la ΔG° de la reacción y el voltaje de la pila en condiciones estándar
 C) Calcule el rendimiento teórico de la pila y los kWh producidos por kmol de metanol consumido en condiciones normales.

DATOS

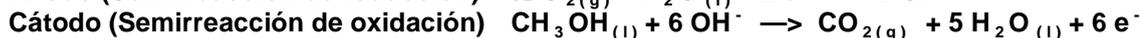
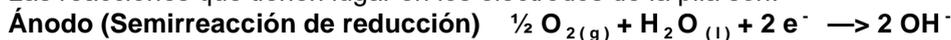
Compuesto	ΔH° (kJ/mol)	ΔS (J/mol.°K)
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	-238,66	126,8
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,14
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	213,64
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,83	69,91

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$1 \text{ F} = 96485 \text{ Culombios}$$

RESOLUCIÓN

A) Las reacciones que tienen lugar en los electrodos de la pila son:



Y la reacción global de la pila, que nos la dan, la obtenemos multiplicando la primera por 3, para igualar el número de electrones y sumando ambas: $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

B) Para calcular el potencial de la pila hemos de tener en cuenta su relación con ΔG° , que es: $\Delta G^\circ = -n.E^\circ.F$, donde n = nº de electrones intercambiados en la reacción (en este caso: 6), E° es el potencial de la pila y F = Faraday = 96485 Culombios. No obstante hemos de determinar previamente el valor de ΔG° , el cual se calcula por medio de la ecuación fundamental de la termodinámica : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$

Los valores de estas dos variables ΔH° y ΔS° los deducimos a partir de los datos que nos ofrecen ya que en ambos casos se trata de variables de estado, por lo que para ambas se cumple que:

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta H^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H^\circ_{\text{REACTIVOS}} \implies \Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} + 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} - 3/2 \Delta H^\circ_{\text{O}_2}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = -393,51 + 2 \cdot (-285,83) - (-238,66) = -726,51 \text{ KJ} ; \Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = -726510 \text{ Julios}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S^\circ_{\text{REACTIVOS}} \implies \Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta S^\circ_{\text{CO}_2} + 2 \cdot \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} - 3/2 \Delta S^\circ_{\text{O}_2}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = 213,64 + 2 \cdot 69,91 - 126,80 - 3/2 \cdot 205,14 ; \Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = -81,05 \text{ Julios/}^\circ\text{K}$$

Y por tanto: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ = -726510 - 298 \cdot (-81,05) ; \Delta G^\circ = -702357,1 \text{ Julios/mol}$

Con este dato, calculamos ya el potencial, que es: $\Delta G^\circ = -n.E^\circ.F ; -702357,1 = -6.96485.E^\circ$, de donde obtenemos el valor del potencial, que es **$E^\circ = 1,21 \text{ Voltios}$**

C) El rendimiento teórico de la pila lo determinamos teniendo en cuenta que el "trabajo útil" corresponde al valor

de ΔG° , mientras que la energía total viene dada por ΔH° , por lo que el rendimiento será: $R = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} \cdot 100$

donde al sustituir: $R = \frac{-702357,1}{-726510} \cdot 100 = 96,67\%$

El trabajo total producido por cada Kmol será: ; $\Delta G^\circ_{\text{Kmol}} = -702357,1 \text{ Julios/mol} \cdot 1000 \text{ moles}$;

$$\Delta G^\circ_{\text{Kmol}} = -702357100 \text{ Julios} = -7,02 \cdot 10^8 \text{ Julios} = \frac{7,02 \cdot 10^8}{3,6 \cdot 10^6} = 195 \text{ kWh/Kmol}$$

ELECTROQUÍMICA - B-02

Se forma una pila con dos electrodos de hidrógeno introducidos en soluciones 0,1 M de ácido fórmico (HCOOH) y 1,0 M de ácido acético (CH₃ - COOH) respectivamente. Se pide:

- La fuerza electromotriz de la pila.
- Explicar razonadamente cuál es el polo positivo y cuál el negativo.
- Representar esquemáticamente la pila.

DATOS: $K_a(\text{HCOOH}) = 2,1 \times 10^{-4}$; $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$

RESOLUCIÓN

Se trata de una pila de concentración en la cual en los dos electrodos tiene lugar la misma reacción.

Las reacciones de disociación de los dos ácidos son:

	HCOOH	\rightleftharpoons	H ⁺ +	COO ⁻
Inicial	0,1		---	---
En Eq.	0,1-x		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{COO}^-]}{[\text{HCOOH}]} ; 2,1 \cdot 10^{-4} = \frac{X \cdot X}{0,1 - X}$$

donde podemos despreciar X frente a 0,1, y así:

$$2,1 \cdot 10^{-4} = \frac{X^2}{0,1} ; X = 4,583 \cdot 10^{-3} = [\text{H}^+]$$

	CH ₃ -COOH	\rightleftharpoons	H ⁺ +	CH ₃ -COO ⁻
Inicial	1,0		---	---
En eq.	1,0 - X		X	X

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} ; 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{X \cdot X}{1 - X}$$

donde podemos despreciar X frente a 1, y así:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{X^2}{1} ; X = 4,243 \cdot 10^{-3} = [\text{H}^+]$$

En ambos casos, la reacción que tiene lugar es: $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}^0$

Para determinar el potencial de electrodo, le aplicamos la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} \Rightarrow \text{la cual, aplicada a este caso en el cual } n = 1 \text{ y sustituyendo } R, T, F \text{ y pasando a}$$

logaritmo decimal queda $E = E^0 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]}$, por lo que aplicada a ambos ácidos:

$$\text{HCOOH: } E = 0 - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{4,583 \cdot 10^{-3}} ; E_{\text{HCOOH}} = -0,138 \text{ v}$$

$$\text{CH}_3\text{-COOH: } E = 0 - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{4,243 \cdot 10^{-3}} ; E_{\text{HCOOH}} = -0,140 \text{ v}$$

Para que el intercambio electrónico sea espontáneo el potencial debe ser positivo, por lo que el cátodo será el electrodo que tenga potencial más alto, (en este caso el correspondiente al HCOOH) y el ánodo el de potencial más bajo (en este caso el correspondiente al CH₃-COOH)

El potencial de la pila será: $E = -0,138 - (-0,140) = 0,002 \text{ v}$

Así, tendremos:

CÁTODO (polo +): el electrodo del HCOOH
ÁNODO (polo -): El electrodo del CH₃-COOH

Y la representación de la pila: $\text{H}_2 / \text{H}^+ (\text{CH}_3\text{-COOH}) // \text{H}^+ (\text{HCOOH}) / \text{H}_2$

Teniendo en cuenta que nos indican que se trata de dos electrodos de Hidrógeno, el colector de electrones debe ser un filamento de Pt y, además, el H₂ desprendido estará a 1 atm de presión, por lo que la representación más correcta para la pila será:

H₂ (Pt, 1 atm) / H⁺ (CH₃-COOH) // H⁺ (HCOOH) / H₂ (Pt, 1 atm)

ELECTROQUÍMICA - C-01

-Una célula electrolítica contiene un litro de una disolución de sulfato cúprico. Se hace pasar una corriente de 2 Amperios durante 10 horas, al cabo de las cuales se deposita completamente todo el cobre. ¿Cuál era la concentración molar de la disolución inicial?

RESOLUCIÓN

Si se deposita cobre al hacer pasar por la disolución una corriente eléctrica, el número de equivalentes de cobre depositados será el mismo que el de equivalentes de corriente eléctrica que pasan.

Hemos de tener en cuenta que el sulfato de cobre se encuentra disociado en la disolución:

$\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ por lo que el cobre se reducirá pasando a Cu^0 : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^0$, por lo que el intercambio de electrones es 2, que es la valencia que hemos de utilizar en la expresión de la ley de Faraday:

$$\frac{g_{\text{Cu}} \cdot v}{P_{\text{atómico}}} = \frac{I \cdot t}{96500} \Rightarrow \frac{g_{\text{Cu}} \cdot 2}{63,54} = \frac{2 \cdot 10 \cdot 3600}{96500} \Rightarrow g_{\text{Cu}} = 23,70 \text{ gramos de Cu}$$

Teniendo en cuenta que todo el cobre procede del sulfato de cobre, cuyo peso molecular es 159,54, y en cada mol hay un átomo gramo de cobre (63,54 g), tenemos

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de CuSO}_4 \text{ --- } 63,54 \text{ g de Cu} \\ x \text{ moles --- } 23,70 \text{ g de Cu} \end{array} \right\} x = 0,148 \text{ moles de CuSO}_4 \text{ y dado que se disponía de 1 litro de}$$

disolución, la molaridad de la disolución de sulfato de cobre será: **M = 0,148 Molar**

ELECTROQUÍMICA - C-02

Tres cubas electrolíticas conectadas en serie contienen sendas disoluciones acuosas de AgNO_3 la primera, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ la segunda y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ la tercera. Se hace pasar una corriente de 10 A durante 2 horas. Determinar la cantidad y naturaleza de las especies desprendidas u obtenidas en cada electrodo de cada cuba.

DATOS: Pesos atómicos: $\text{Ag} = 107,9$; $\text{Cd} = 112,4$; $\text{N} = 14,0$; $\text{H} = 1,0$; $\text{O} = 16,0$; $\text{Zn} = 65,4$
Potenciales normales de reducción: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = + 0,80 \text{ v}$; $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = - 0,40 \text{ v}$;
 $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = + 0,96 \text{ v}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{OH}^-) = + 0,40 \text{ v}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = - 0,76 \text{ v}$

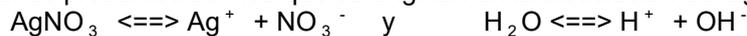
RESOLUCIÓN

En cada electrodo de cada cuba se deposita o desprende el mismo número de equivalentes de cada especie, que es también el mismo número de equivalentes de corriente eléctrica que circula por cada cuba.

$$\text{N}^\circ \text{ equiv. corriente} = \frac{I \cdot t}{96500} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = 0,746 \text{ equivalentes}$$

En el ánodo de cada cuba se oxidará aquella especie aniónica que tenga menor potencial entre todas las existentes, mientras que en el cátodo se reducirá aquel catión presente en la cuba que tenga mayor potencial normal.

1ª CUBA: Los iones presentes son los que se originan en la disociación del agua y Nitrato de plata:



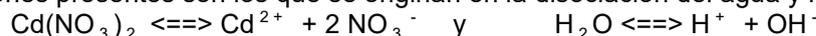
En el cátodo se depositará Ag, ya que : $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) > E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2^0)$ y se depositarán, como ya indicamos antes 0,746 equivalentes de Ag, según el proceso: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$:

$$\text{N}^\circ \text{ equiv} = \frac{g}{\text{P}_{\text{eq}}} = \frac{g}{\frac{\text{P}_m}{v}} = \frac{g \cdot v}{\text{P}_m}; \quad g = \frac{(\text{N}^\circ \text{ eq}) \cdot \text{P}_m}{v} = \frac{0,746 \cdot 107,9}{1} = 80,49 \text{ g de Ag}$$

En el ánodo, que es común para las tres cubas se desprende Oxígeno (O_2) ya que los potenciales son $E^\circ (\text{O}_2/\text{OH}^-) < E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO})$ y, como ya hemos dicho, se desprenderán 0,746 equivalentes , de acuerdo con el proceso: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$:

$$\text{N}^\circ \text{ equiv} = \frac{g}{\text{P}_{\text{eq}}} = \frac{g}{\frac{\text{P}_m}{v}} = \frac{g \cdot v}{\text{P}_m}; \quad g = \frac{(\text{N}^\circ \text{ eq}) \cdot \text{P}_m}{v} = \frac{0,746 \cdot 32,0}{4} = 5,97 \text{ g de O}_2$$

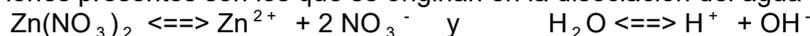
2ª CUBA Los iones presentes son los que se originan en la disociación del agua y Nitrato de cadmio:



En el ánodo, como ya indicamos sucede lo mismo que en la 1ª cuba, mientras que en el cátodo se produce la reducción de los protones H^+ ya que $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2^0) > E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0)$, proceso que tiene lugar con la reacción: $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ y en él se obtienen también 0,746 equivalentes, que son:

$$\text{N}^\circ \text{ equiv} = \frac{g}{\text{P}_{\text{eq}}} = \frac{g}{\frac{\text{P}_m}{v}} = \frac{g \cdot v}{\text{P}_m}; \quad g = \frac{(\text{N}^\circ \text{ eq}) \cdot \text{P}_m}{v} = \frac{0,746 \cdot 2,0}{2} = 0,746 \text{ g de H}_2$$

3ª CUBA: Los iones presentes son los que se originan en la disociación del agua y Nitrato de zinc:



En el ánodo, como ya indicamos sucede lo mismo que en las otras dos cubas, mientras que en el cátodo se produce también la reducción de los protones H^+ ya que $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2^0) > E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0)$, proceso que tiene lugar con la reacción: $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ y en él se obtienen también 0,746 equivalentes como en la cuba anterior, que son 0,746 g de H_2

ELECTROQUÍMICA -C-03

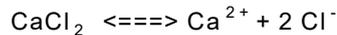
Se hace pasar una corriente de 5 A durante 2 horas a través de una celda electrolítica que contiene CaCl_2 (fundido).

a) Escriba las reacciones de electrodo.

b) Calcule las cantidades, en gramos, de los productos que se depositan o desprenden en los electrodos.

RESOLUCIÓN

Al encontrarse el cloruro de calcio fundido, los iones presentes serán solamente los procedentes de la disociación de esa sal:



Por ello, en el **ÁNODO** tendrá lugar la oxidación del ion Cl^- : $2.\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2.e^-$

y en el **CÁTODO** se producirá la reducción del ion Ca^{2+} : $\text{Ca}^{2+} + 2.e^- \rightarrow \text{Ca}$

Para calcular las cantidades obtenidas en cada electrodo, hemos de tener en cuenta que se obtendrá el mismo número de equivalentes de cada uno, que es también el mismo número de equivalentes de corriente eléctrica que

circulan por la celda. Para ello le aplicamos la Ley de Faraday de la electrolisis:
$$\frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{Pm}$$

Para ambos iones, la valencia es el número de electrones que intervienen en la reacción de electrodo antes citada, y su Pm es el correspondiente a la especie obtenida en esa reacción de electrodo, por lo que será:

$$\frac{5.2.3600}{96500} = \frac{g_{\text{Ca}}}{40} ; g_{\text{Ca}} = 7,46 \text{ g de Calcio obtenidos}$$

$$\frac{5.2.3600}{96500} = \frac{g_{\text{Cl}_2}}{71} ; g_{\text{Cl}_2} = 13,24 \text{ g de Cloro obtenidos}$$

ELECTROQUÍMICA- C-04

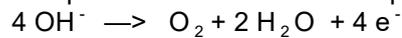
¿En cuanto tiempo se depositarán 10 g de cadmio en el cátodo, en una reacción electrolítica de una disolución de sulfato de cadmio, si empleamos una corriente eléctrica constante de 2,5 Amperios?. ¿Que gas y que volumen del mismo, medidos en condiciones normales, se desprenderá en el ánodo en el mismo tiempo?

RESOLUCIÓN:

En un proceso electrolítico, tiene que cumplirse siempre, como en cualquier reacción química, que el número de equivalentes de corriente eléctrica ($I.t/96500$) ha de ser igual al número de equivalentes del producto descompuesto o depositado: (g/P_{eq}), por lo que en este caso tenemos que para la reacción de reducción del Cd: $Cd^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cd^0$

$$\frac{I.t}{96500} = \frac{g}{P_{eq}}; \frac{I.t}{96500} = \frac{g}{\frac{P_m}{v}}; \frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{P_m} \Rightarrow \frac{2,5.t}{96500} = \frac{10.2}{112,40}; \mathbf{t = 6868,33 \text{ s}}$$

En el otro electrodo se desprende Oxígeno (O_2) debido a la oxidación de los iones OH^{-} . La cantidad desprendida la calculamos aplicando la misma fórmula para esa reacción de oxidación, que es:



$$\frac{I.t}{96500} = \frac{g}{P_{eq}}; \frac{I.t}{96500} = \frac{g}{\frac{P_m}{v}}; \frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{P_m} \Rightarrow \frac{2,5.6868,33}{96500} = \frac{g.4}{32,00}; \mathbf{g = 1,423 \text{ g de } O_2}$$

El volumen que ocupará medido en Condiciones Normales se determina a partir de la ecuación general de los gases:

$$P.V = \frac{g}{P_m} . R . T \Rightarrow 1.V = \frac{1,423}{32} . 0,082.273; \mathbf{V = 1,0 \text{ litro de } O_2}$$

ELECTROQUÍMICA - C-05

I) En la electrólisis de una disolución de cloruro sódico en disolución acuosa se produce desprendimiento de (Elija razonadamente la respuesta correcta):

- a) Cloro en el cátodo y oxígeno en el ánodo
- b) Cloro en el ánodo e hidrógeno en el cátodo
- e) Cloro en el ánodo y oxígeno en el cátodo
- d) Cloro en el cátodo e hidrógeno en el ánodo

II) Determine el pH al finalizar la electrólisis de una disolución 1 M de NaCl

RESOLUCIÓN

Apartado I:

En la disolución acuosa de cloruro de sodio existirán los iones procedentes de la disociación del NaCl junto con los procedentes de la disociación del agua:



En el cátodo se producirá la reducción, que puede ser o bien del ion Na^+ o bien del protón H^+ , pero dado que el potencial de reducción del Na (es un metal alcalino) es menor que el del H, se producirá la reducción de éste, es decir, en el **CÁTOD**O tiene lugar la reacción: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

En el ánodo tiene lugar la oxidación de uno de los aniones presentes en la disolución: OH^- ó Cl^- , siendo éste el que se desprenderá al tener un menor potencial de reducción, por lo que la **reacción que tiene lugar en el ÁNOD**O es: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$. Si solamente tuviéramos en cuenta los potenciales de reducción del $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,34$ v y $\text{O}_2/\text{OH}^- = 0,84$ v haría pensar que en este electrodo debería desprenderse O_2 pues su potencial es menor, pero la existencia del oxígeno gaseoso hace que exista una sobretensión en este electrodo (en el caso del oxígeno esta sobretensión es cercana a 1 v, mientras que en el caso del cloro es de aproximadamente 0,1 v, dependiendo del electrodo) lo cual, en la práctica, hace que el potencial de reducción del oxígeno sea mayor que el del Cl, por lo que en la realidad se desprende éste.

Por todo ello, la respuesta correcta para el apartado I es la **b)**

Apartado II:

La electrolisis finalizará cuando se desprenda todo el Cloro, por lo que si partáramos de una disolución 1M de NaCl, nos quedará una disolución 1M de iones Na^+ , a los que acompañarán otros tantos iones OH^- (en concentración 1M, por tanto). Esto se debe también a que por cada ion Cl^- se desprende un H^+ , quedando en la disolución un ion OH^- .

Si sabemos, por tanto, que $[\text{OH}^-] = 1\text{M}$; $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 1 = 0$

y dado que en cualquier disolución acuosa: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, tendremos que en la disolución final

$$\text{pH} = 14.$$

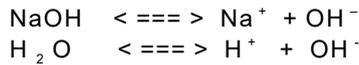
ELECTROQUÍMICA - C-07

¿Qué volumen de gases, medidos en C.N., o pesos de sólidos se obtendrán en cada electrodo de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de hidróxido de sodio cuando pasa por ella una corriente de 1000 culombios?

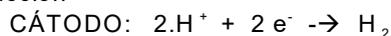
DATOS: Potenciales normales de reducción: $\text{Na}^+/\text{Na}^0 = -2,71 \text{ v}$; $\text{O}_2/\text{OH}^- = +0,40 \text{ v}$.
1 Faraday = 96485 v ; Pesos atómicos: H = 1,0 ; Na = 23,0 ; O = 16,0

RESOLUCIÓN

En la disolución tendremos los iones procedentes de la disociación del hidróxido de sodio y los procedentes de la disociación del disolvente agua, que son:



En el cátodo de la celda electrolítica se producirá la reducción de la especie química con potencial más alto, en este caso, las dos especies que pueden reducirse son los cationes Na^+ y H^+ ; de los dos, tiene potencial más alto el sistema H^+/H_2 ($E^0 = 0,00 \text{ v}$) frente al Na^+/Na^0 ($E^0 = -2,71 \text{ v}$), por lo que en el cátodo tendrá lugar la reacción de reducción



De acuerdo con la ley de Faraday: $\frac{I \cdot t}{96485} = \frac{g \cdot v}{Pm}$ y dado que conocemos la cantidad de corriente que pasa por la celda electrolítica ($I \cdot t = 1000$ Culombios) y la reacción de reducción del sistema, al sustituir

$\frac{1000}{96485} = \frac{g \cdot 2}{2}$; $g = 0,0104 \text{ g de gas H}_2$. El volumen que ocuparán, medido en C.N. lo calculamos por medio de la ecuación general de los gases ideales:

$$P \cdot V = g/Pm \cdot R \cdot T \Rightarrow 1 \cdot V = 0,0104/2 \cdot 0,082 \cdot 273 ;$$

$$\mathbf{V = 0,116 \text{ litros de H}_2 \text{ medidos en C.N.}}$$

Esta misma corriente procede del otro electrodo de la celda electrolítica, el ÁNODO, en el cual tendrá lugar la oxidación de la especie química de potencial más bajo entre las susceptibles de oxidarse, pero en este caso no se plantea competencia entre especies ya que tanto el NaOH como el agua originan el mismo anión: el ion hidróxido: OH^- por lo que será éste quien sufra la oxidación, la cual transcurrirá de acuerdo con la reacción: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$.

Volviendo a aplicar la Ley de Faraday: $\frac{1000}{96485} = \frac{g \cdot 4}{32}$; $g = 0,0829 \text{ g de O}_2$ se obtienen.

El volumen que ocuparán, medido en Condiciones Normales, lo obtenemos a partir de la ecuación general de los gases ideales:

$$P \cdot V = g/Pm \cdot R \cdot T ; 1 \cdot V = 0,0829/32 \cdot 0,082 \cdot 273 ; \mathbf{V = 0,058 \text{ L de O}_2 \text{ en C.N.}}$$

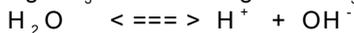
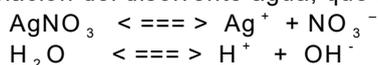
ELECTROQUÍMICA - C-08

Cuando se electroliza en condiciones apropiadas una disolución acuosa de nitrato de plata, se observa que al cabo de una hora se han depositado en el cátodo 8,05 g de plata. Determinar la intensidad de la corriente y el volumen de gas, medido en Condiciones Normales, que se desprenderá en el ánodo.

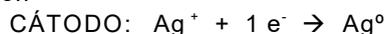
DATOS: Potenciales normales de reducción: $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2 = +0,80 \text{ v}$; $\text{NO}_3^-/\text{NO} = +0,96 \text{ v}$; $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = +0,80 \text{ v}$; $\text{O}_2/\text{OH}^- = +0,40 \text{ v}$.
1 Faraday = 96485 v; Pesos atómicos: Af = 107,9; N = 14,0; O = 16,0

RESOLUCIÓN

En la disolución tendremos los iones procedentes de la disociación del nitrato de plata y los procedentes de la disociación del disolvente agua, que son:



En el cátodo de la celda electrolítica se producirá la reducción de la especie química con potencial más alto, en este caso, las dos especies que pueden reducirse son los cationes Ag^+ y H^+ ; de los dos, tiene potencial más alto el sistema Ag^+/Ag^0 ($E^0 = +0,80 \text{ v}$) frente al H^+/H_2 ($E^0 = 0$), por lo que en el cátodo tendrá lugar la reacción de reducción



De acuerdo con la ley de Faraday: $\frac{I \cdot t}{96485} = \frac{g \cdot v}{Pm}$, y dado que conocemos la cantidad de plata obtenida y su

reacción de reducción al sustituir $\frac{1.3600}{96485} = \frac{8,05.1}{107.9}$; **I = 2 A.**

Esta misma corriente procede del otro electrodo de la celda electrolítica, el ÁNODO, en el cual tendrá lugar la oxidación de la especie química de potencial más bajo entre las susceptibles de oxidarse, que en este caso son los iones Nitrato (NO_3^-) procedente de la disociación del nitrato de plata, y los iones Hidróxido (OH^-), procedentes de la disociación del agua. Al comparar los respectivos potenciales, vemos que sea cual sea el proceso que siga el ion nitrato, tiene menor potencial el sistema O_2/OH^- (+ 0,40 v), por lo que será éste quien sufra la oxidación, la cual transcurrirá de acuerdo con la reacción: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$.

Volviendo a aplicar la Ley de Faraday o, simplemente teniendo en cuenta que el nº de equivalentes de OH^- oxidados es el mismo que de iones Ag^+ reducidos o de corriente eléctrica:

$\text{N}^\circ \text{ eq Ag} = \text{N}^\circ \text{ eq O}_2 \Rightarrow 8,05.1/107,9 = g.4/32$; **g = 4,77 g de O₂ se obtienen.**

El volumen que ocuparán, medido en Condiciones Normales, lo obtenemos a partir de la ecuación general de los gases ideales:

$P.V = g/Pm \cdot R.T$; $1.V = 4,77/32 \cdot 0.082 \cdot 273$; **V = 3,34 L de O₂ en C.N.**

ELECTROQUÍMICA - C-09

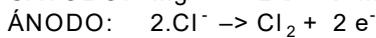
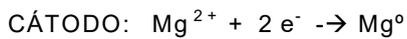
El magnesio se obtiene industrialmente por electrólisis del cloruro de magnesio fundido a la temperatura de 750 °C.

- Calcule los kg de magnesio que se obtienen cuando pasa una corriente de 2.000 A a través de la celda electrolítica durante 10 horas, suponiendo que el rendimiento del proceso es del 88 %.
- ¿Qué volumen ocupa el gas desprendido en la celda anterior medido en condiciones normales?

RESOLUCIÓN

En la celda electrolítica tendremos los iones procedentes de la disociación del cloruro de magnesio y que son: $\text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$

En el cátodo de la celda electrolítica se producirá la reducción de los iones magnesio(II), mientras que en el ánodo se producirá la oxidación de los iones cloruro:



De acuerdo con la ley de Faraday: $\frac{I \cdot t}{96485} = \frac{g \cdot v}{P_m}$ y dado que conocemos la intensidad de la corriente que pasa por la celda electrolítica (2000 A) y el tiempo que está funcionando (10 h = 36000 s) y la reacción de reducción del ion Magnesio(II), al sustituir: $\frac{2000 \cdot 10 \cdot 3600}{96485} = \frac{g \cdot 2}{24,31}$; $g = 9070,42$ g de Mg cuando el proceso tuviera un rendimiento del 100%, pero como solamente es del 80%, se obtendrá solamente el 80% de esta cantidad: $0,80 \cdot 9070,42 = \mathbf{7256,34 \text{ g de Mg se obtendrán en el proceso}}$

Por su parte en el ánodo se producirá la oxidación del ion cloruro, y a este proceso también le aplicamos la expresión de la ley de Faraday: $\frac{2000 \cdot 10 \cdot 3600}{96485} = \frac{g \cdot 2}{2 \cdot 35,45}$; $g = 26453,85$ g de Cl_2 se obtendrán cuando el proceso tuviera un rendimiento del 100%, pero como solamente es del 80%, se obtendrá solamente el 80% de esta cantidad: $0,80 \cdot 26453,85 = \mathbf{21163,08 \text{ g de Cl}_2}$, los cuales ocuparán un volumen, medidos en C.N. y calculados

por medio de la ecuación general de los gases ideales de: $1 \cdot V = \frac{21163,08}{2,35,45} \cdot 0,082 \cdot 273$;

$V = 6682,04$ litros de Cl_2 medidos en C.N. se obtendrán en el proceso

ELECTROQUÍMICA - C-10

Tenemos dos vasijas, una contiene una disolución de nitrato de plata y la otra, contiene agua acidulada con unas gotas de ác. Sulfúrico.

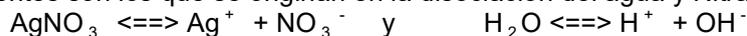
Al pasar una corriente eléctrica simultáneamente a través de ambas disoluciones, en la primera se depositan 0,093 g de plata, mientras que en el cátodo de la segunda se desprenden 9,6 mL de Hidrógeno, medidos en C.N.

- Determine: a) El peso atómico de la plata
b) Qué elementos y en qué cantidad se obtienen en los ánodos de ambas vasijas

RESOLUCIÓN

En la cuba que contiene agua acidulada con ác. Sulfúrico, los iones presentes son los procedentes de la disociación del agua: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, y nos indican la cantidad de Hidrógeno gaseoso desprendido en el cátodo: 9,6 mL medidos en C.N.: $1.0,0096 = g/2.0,082.273$; $g = 8,58.10^{-4}$ g de Hidrógeno desprendidos

Los iones presentes son los que se originan en la disociación del agua y Nitrato de plata:



En el cátodo se depositará Ag, ya que: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) > E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2^0)$ y se depositarán, como nos indican 0,093 g de Ag, según el proceso: $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}^0$:

En el ánodo, que es común para las dos cubas se desprende Oxígeno (O_2) ya que los potenciales son $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) < E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO})$, de acuerdo con el proceso: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^-$

Dado que por ambas cubas circula la misma corriente, en nº de equivalentes desprendidos o depositados en cada electrodo será el mismo

$$\text{N}^\circ \text{ equivalentes } \text{H}_2 = \text{N}^\circ \text{ equivalentes } \text{Ag}^0 = \text{N}^\circ \text{ equivalentes } \text{O}_2$$

Así,
$$\text{N}^\circ \text{ eq } \text{H}_2 = \frac{8,58.10^{-4}}{\frac{2}{2}} = 8,58.10^{-4} \text{ equivalentes}$$

$$\text{N}^\circ \text{ eq. Ag} = 8,58.10^{-4} = \frac{0,093}{\text{Pa}/1}; \text{ de donde: Pa} = \frac{0,093}{8,58.10^{-4}}; \text{ Pa} = 108,39$$

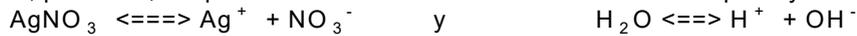
Y en ambos ánodos:
$$\text{N}^\circ \text{ eq. O}_2 = 8,58.10^{-4} = \frac{g}{32/4}; g = 6,86.10^{-3} \text{ g O}_2 \text{ que se desprenden}$$

ELECTROQUÍMICA - C-11

Dos cubas electrolíticas conteniendo sendas disoluciones acuosas de nitrato de plata y sulfato de hierro(II) están conectadas en serie. Por ellas pasa una corriente eléctrica durante 12 minutos y en el cátodo de la primera se depositan 0,810 g de plata metálica. Calcule: a) La intensidad de la corriente utilizada. b) El volumen de gas desprendido en el ánodo de la primera, medido en C.N. c) La cantidad de hierro depositada en el cátodo de la segunda.

RESOLUCIÓN

En la primera de las dos cubas tenemos una disolución acuosa de nitrato de plata. Los iones presentes en ella serán, por tanto, los procedentes de la disociación del nitrato de plata y del agua:



En el cátodo se reducirá el catión (Ag^+ o bien H^+) que tenga un mayor potencial normal de reducción, que será el Ag^+ , de acuerdo con el proceso: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$

En el ánodo se producirá la oxidación del anión (NO_3^- o bien OH^-) que tenga un menor potencial normal de reducción, que en este caso es el OH^- , de acuerdo con el proceso: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$

Para determinar la intensidad de la corriente, le aplicamos las leyes de Faraday, teniendo en cuenta que conocemos la cantidad de plata depositada:

$$\frac{I.t}{96500} = \frac{g}{\frac{\text{Pa}}{v}} \implies \frac{I.12.60}{96500} = \frac{0,810}{\frac{108}{1}}, \text{ de donde } \mathbf{I = 1,00 \text{ Amperios}}$$

En el ánodo se producirá el proceso de oxidación: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$, en la cual obtenemos gas Oxígeno (O_2) siendo 4 el nº de electrones intercambiados en el proceso (valencia), así, teniendo en cuenta que en todos los electrodos se obtiene el mismo número de equivalentes:

Nº equivalentes de Plata = Nº equivalentes de Oxígeno:

$$\frac{\frac{g_{\text{Ag}}}{\text{Pa}_{\text{Ag}}/1}}{1} = \frac{g_{\text{O}_2}}{\text{Pm}_{\text{O}_2}/4}; \frac{0,810}{108/1} = \frac{g_{\text{O}_2}}{32/4}, \text{ de donde: } \mathbf{g = 0,06 \text{ gramos de } \text{O}_2 \text{ desprendidos}, \text{ los cuales en}}$$

$$\text{Condiciones normales, ocuparán: } P.V = \frac{g}{\text{Pm}} . R.T \Rightarrow 1.V = \frac{0,06}{32} . 0,082.273; \mathbf{V = 0,042 \text{ L de } \text{O}_2}$$

En la segunda de las dos cubas tenemos una disolución acuosa de sulfato de hierro(II). Los iones presentes en ella serán, por tanto, los procedentes de la disociación del sulfato de hierro(II) y del agua:



En el cátodo se reducirá el catión (Fe^{2+} o bien H^+) que tenga un mayor potencial normal de reducción, que será el H^+ ($E^0 = 0$) y no el Fe^{2+} , pues su potencial es $-0,44 \text{ v}$,

Por tanto, en este electrodo no se depositará cantidad alguna de hierro, sino que se desprenderá Hidrógeno gaseoso

ELECTROQUÍMICA - C-12

Se quiere hacer la electrolisis de una disolución que es 0,3M en Zn^{2+} y 0,3M en Cu^{2+} .

Sabiendo que $E^{\circ} Cu^{2+}/Cu = 0,34V$ y $E^{\circ} Zn^{2+}/Zn = -0,76 v$, indique:

- Qué metal se depositará primero
- Cuál será la concentración del ión que se deposita en primer lugar cuando comience a depositarse el segundo

RESOLUCIÓN

El primero de los dos metales que se depositará al realizar la electrolisis es el que tenga potencial más alto, que en este caso es el COBRE

Cuando comience a depositarse el segundo (el Zn) el potencial de la celda será su potencial de reducción, es decir - 0,76 v , por lo que la cantidad de cobre existente será la correspondiente a un potencial

igual a - 0,76 v, de acuerdo con la ecuación de Nernst:
$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Productos]}{[Reactivos]}$$

Para el caso que nos ocupa, la reacción que tiene lugar es: $Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu^{\circ}$

por lo que dicha ecuación para este proceso es: $- 0,76 = 0,34 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[Cu^{2+}]}$ a partir de la cual

calculamos la concentración de los iones Cu^{2+} : **$[Cu^{2+}] = 5,15 \cdot 10^{-38} M$**

ELECTROQUÍMICA- C-13

Al tratar 20 ml de una disolución de nitrato de plata con un exceso de ácido clorhídrico se forman 0,56 g de cloruro de plata y ácido nítrico.

- ¿Cuál es la molaridad de la disolución de nitrato de plata?
- ¿Cuál será la intensidad de corriente necesaria para depositar por electrolisis la plata existente en 50 ml (le la disolución de nitrato de plata en un tiempo de 2 horas)?

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es una reacción de doble desplazamiento o doble intercambio, en la cual se forma un precipitado de cloruro de plata, y a partir de su estequiometría, calculamos la cantidad de nitrato de plata que hay en la disolución inicial:

AgNO_3 +	$\text{HCl} \rightarrow$	AgCl +	HNO_3
1 mol = 169,87 g	1 mol = 36,5 g	1 mol = 143,32 g	1 mol = 63 g
X		0,56 g	

$$X = \frac{0,56 \cdot 169,87}{143,32} = 0,66 \text{ g de AgNO}_3 \text{ y su molaridad es } M = \frac{g}{Pm \cdot L} = \frac{0,66}{169,87 \cdot 0,020} = \mathbf{0,194 \text{ M}}$$

Para calcular la cantidad de plata existente en los 50 mL de esta disolución, vamos a calcular previamente la cantidad de nitrato de plata que hay utilizando la expresión de la Molaridad de una disolución:

$$M = \frac{g}{Pm \cdot L}; 0,194 = \frac{g}{169,87 \cdot 0,050}; g = 1,65 \text{ g de AgNO}_3, \text{ y la cantidad de plata que habrá en ellos se calcula}$$

teniendo en cuenta la fórmula de dicha sal:

$$\left. \begin{array}{l} 169,87 \text{ g AgNO}_3 \text{ --- } 107,87 \text{ g Ag} \\ 1,65 \text{ --- } \text{--- } X \end{array} \right\} X = \frac{1,65 \cdot 107,87}{169,87},$$

X = 1,048 g de Ag^+ que hay en la disolución.

La intensidad de la corriente que se necesita se determina a partir de la Ley de Faraday:

$$\frac{g \cdot v}{Pa} = \frac{I \cdot t}{96485} \implies \frac{1,048 \cdot 1}{107,87} = \frac{I \cdot 2.3600}{96485}, \text{ de donde } I = \frac{1,048 \cdot 96485}{107,87 \cdot 2.3600}; \mathbf{I = 0,13 \text{ A}}$$

ELECTROQUÍMICA - C-14

Se quiere platear una pequeña pieza cúbica de latón de 3 cm de arista. Para ello se coloca la pieza como cátodo en una cuba electrolítica, que contiene una disolución acuosa de un complejo cianurado de plata ($\text{Ag}(\text{CN})_2$) en medio alcalino, se cierra el circuito mediante un ánodo inerte y se hace pasar una corriente 1,25A de intensidad, durante 1 h.

a) Escriba la reacción de reducción que tiene lugar sobre el cátodo.

b) Calcular los gramos de plata que se depositan sobre la pieza si el rendimiento en corriente del proceso electrolítico es del 85%.

c) ¿Cuál es el espesor medio de la capa de plata sobre la pieza.

d) Considerando que en el ánodo se desprende O_2 . Escriba la reacción que tiene lugar, así como el volumen de O_2 producido en condiciones normales.

Datos: Masas atómicas del O y Ag: 16,0 y 107,9 g/mol. Densidad de la plata 10 g/cc. $F = 96480$ cu. Volumen molar 22,4 L/mol.

RESOLUCIÓN

A) En el cátodo tiene lugar la reducción de los iones plata que va dejando libres el complejo cianurado:



B) Para calcular la cantidad de plata depositada, aplicamos las leyes de Faraday de la electrolisis:

$$\frac{g \cdot v}{Pm} = \frac{I \cdot t}{96480} \implies \frac{g \cdot 1}{107,9} = \frac{1,25 \cdot 3600}{96480} \implies g = 5,033 \text{ g de Ag con un rendimiento del 100\%}$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento es solamente del 85%, se obtendrá el 85% de la cantidad

teórica anterior: g obtenidos = $5,033 \cdot \frac{85}{100} = 4,278 \text{ g de Ag obtenidos realmente}$

C) Para calcular el espesor (x) de la capa de plata hemos de tener en cuenta que el volumen de dicha capa de plata debe ser la diferencia entre el volumen del cubo de latón inicial (3^3 cm^3) y el volumen final del cubo ya plateado, cuya arista medirá $(3 + 2x) \text{ cm}$, y su volumen es $(3 + 2x)^3$.

El volumen de plata se obtiene a partir de la expresión de su densidad:

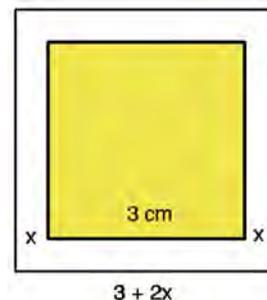
$$d = \frac{m}{V}, \text{ en la cual sustituimos: } 10 = \frac{4,278}{V}; V = 0,428 \text{ cm}^3, \text{ que es el}$$

volumen de la plata depositada.

$$\text{Así: } V_{\text{FINAL}} - V_{\text{INICIAL}} = V_{\text{PLATA DEPOSITADA}}$$

$$(3 + 2x)^3 - 3^3 = 0,428; (3 + 2x)^3 = 0,428 + 27; (3 + 2x) = \sqrt[3]{27,428} \quad (3$$

$+ 2x) = 3,0158$, y así $2x = 0,0158$; $x = 0,00788 = 7,88 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, que es el espesor de la capa de plata



D) La reacción que tiene lugar en el cátodo corresponde a la oxidación de los iones $(\text{OH})^-$, los cuales pasan a Oxígeno molecular (O_2) de acuerdo con la reacción siguiente:

$4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$ y la cantidad del mismo que se desprende se determina aplicando las leyes de Faraday, teniendo en cuenta que la corriente es la misma que en el caso del cátodo:

$$\frac{g \cdot 4}{32} = \frac{1,25 \cdot 3600}{96480} \implies g = 0,373 \text{ g de O}_2 \text{ con un rendimiento del 100\%}$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento es solamente del 85%, se obtendrá el 85% de la cantidad

teórica anterior: g obtenidos = $0,373 \cdot \frac{85}{100} = 0,317 \text{ g de O}_2 \text{ obtenidos realmente}$, los cuales ocuparán un

volumen en C.N.: $1V = \frac{0,317}{32} \cdot 0,082 \cdot 273; V = 0,222 \text{ Litros de O}_2$

ELECTROQUÍMICA C-15

Se desea, mediante electrolisis, cubrir una superficie metálica de 15 cm^2 con 1 mm de espesor de plata, haciendo pasar una corriente eléctrica de 3,0 Amperios. Calcular la cantidad de electricidad que será necesaria así como el tiempo requerido.

DATOS: Densidad de la plata = $10,5 \text{ g/cm}^3$

Faraday = 96487 Culombios/mol

Masa atómica de la plata = 107,87

RESOLUCIÓN

Volumen de la plata a depositar: $V = 15 \cdot 0,1 = 1,5 \text{ cm}^3$ de plata

Masa de la plata depositada: $d = \frac{m}{V}$; $10,5 = \frac{m}{1,5}$; $m = 15,75 \text{ g}$ de Plata a depositar.

La reacción de la plata cuando se deposita electrolíticamente es: $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e} \rightarrow \text{Ag}^0$, es decir, se intercambia 1 electrón (Valencia = 1)

Aplicando la ley de Faraday: $\frac{I \cdot t}{96487} = \frac{m}{\frac{Pm}{v}}$ donde al sustituir: $\frac{3,0 \cdot t}{96487} = \frac{15,75}{\frac{107,87}{1}}$

de donde **t = 4696 segundos = 1 hora 18 min 16 seg**

y la cantidad de electricidad es $I \cdot t = 3,0 \cdot 4696 = \mathbf{14088 \text{ Culombios}}$

ELECTROQUÍMICA - C-16

A través de 250 mL de una disolución de sulfato de cobre, en la que hay contenidos 0,6 g de cobre, se pasa una corriente de 1,2 amperios. Con estos datos de potenciales de electrodo: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,17\text{V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$; $F = 96.500\text{C}$ y masa atómica del $\text{Cu} = 63,546$, señale las respuestas correctas en las siguientes preguntas:

1.- Mientras hay Cu^{2+} , en el cátodo y en el ánodo, tienen lugar respectivamente los procesos de:

- a) Reducción del SO_4^{2-} y oxidación del H_2O
- b) Reducción del Cu^{2+} y oxidación del H_2O
- c) Reducción del Cu^{2+} y oxidación del SO_3^{2-}
- d) Reducción del H^+ y oxidación del H_2O (B)

2.- Cuando ya no hay Cu^{2+} , en el cátodo y el ánodo tienen lugar respectivamente los procesos de:

- a) Reducción del SO_4^{2-} y oxidación del H_2O
- b) Reducción del H^+ y oxidación del H_2O
- c) Oxidación del SO_3^{2-} y reducción del H_2O
- d) Oxidación del H_2 y reducción del SO_3^{2-} (A)

3.- El pH de la disolución final, después de que se haya depositado todo el cobre, será:

- a) 1,12
- b) 1,21
- c) El mismo que había inicialmente
- d) Ninguna salida es correcta. (A)

4.- El tiempo que deberá estar pasando la corriente para que se deposite todo el cobre, suponiendo que el rendimiento es del 85%, será:

- a) 1.518 s
- b) 1.786,6 s
- c) 759,2 s
- d) 898,1 s (A)

RESOLUCIÓN

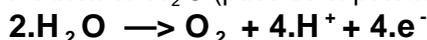
Los iones que tenemos presentes en la disolución son los procedentes de la disociación del sulfato de cobre(II) y los procedentes de la disociación del agua:



En el cátodo se producirá la reducción del catión Cu^{2+} o bien H^+ , aunque también puede producirse la reducción del ion sulfato a sulfito, produciéndose siempre la del de potencial más alto, que en este caso es el Cu^{2+} , por lo que el proceso es: $\text{Cu}^{2+} + 2.e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ hasta que se termine la cantidad de cobre(II), momento en el cual comenzará la reducción del ion SO_4^{2-} a SO_3^{2-} pues su potencial es más alto que el del H^+ , de acuerdo con el siguiente proceso:



Mientras que en el ánodo se producirá la oxidación del anión (SO_4^{2-} o bien OH^-) de potencial más bajo, pero como el SO_4^{2-} está en su mayor grado de oxidación, no puede oxidarse más, por lo que quien se oxidará será el OH^- o bien el H_2O (pues es el potencial que nos dan), por lo que el proceso es:



Para calcular el tiempo que ha de circular la corriente para depositar todo el cobre,

aplicamos la expresión de Faraday: $\frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{Pm}$ teniendo en cuenta que tenemos 0,6 g de Cu

y la corriente aplicada tiene una intensidad de 1,2 A, así: $\frac{1,2 \cdot t}{96500} = \frac{0,62}{63,546}$; **t = 1518,6 s**

Para calcular el pH de la disolución en el momento que se deposite todo el cobre, hemos de tener en cuenta que en la oxidación del agua se forman H^+ , pudiendo calcularse éstos aplicando la misma expresión anterior, ya que el nº de equivalentes de Cu serán los mismos que de H^+ , así:

Nº equivalentes Cu = Nº equivalentes H^+ $\implies \frac{g_{Cu} \cdot v_{Cu}}{Pm_{Cu}} = \frac{g_H \cdot v_H}{Pm_H}$, tomando como referencia

las respectivas reacciones $Cu^{2+} + 2.e^- \rightarrow Cu^0$ para el Cobre y $2.H_2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4.H^+ + 4.e^-$ para el H^+ :

$\frac{0,62}{63,546} = \frac{g_H \cdot 4}{4}$; **g = 0,0189 g de H^+ = 0,0189 moles de H^+** , por lo que la concentración de éstos

en los 250 mL de la disolución es: $M = \frac{0,0189}{0,25} = \mathbf{0,075 \text{ Molar en } H^+}$

y así: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,075$; **pH = 1,12**

ELECTROQUÍMICA - C-16

A través de 250 mL de una disolución de sulfato de cobre, en la que hay contenidos 0,6 g de cobre, se pasa una corriente de 1,2 amperios. Con estos datos de potenciales de electrodo: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,17\text{V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$; $F = 96.500\text{C}$ y masa atómica del $\text{Cu} = 63,546$, señale las respuestas correctas en las siguientes preguntas:

1.- Mientras hay Cu^{2+} , en el cátodo y en el ánodo, tienen lugar respectivamente los procesos de:

- a) Reducción del SO_4^{2-} y oxidación del H_2O
- b) Reducción del Cu^{2+} y oxidación del H_2O
- c) Reducción del Cu^{2+} y oxidación del SO_3^{2-}
- d) Reducción del H^+ y oxidación del H_2O (B)

2.- Cuando ya no hay Cu^{2+} , en el cátodo y el ánodo tienen lugar respectivamente los procesos de:

- a) Reducción del SO_4^{2-} y oxidación del H_2O
- b) Reducción del H^+ y oxidación del H_2O
- c) Oxidación del SO_3^{2-} y reducción del H_2O
- d) Oxidación del H_2 y reducción del SO_3^{2-} (A)

3.- El pH de la disolución final, después de que se haya depositado todo el cobre, será:

- a) 1,12
- b) 1,21
- c) El mismo que había inicialmente
- d) Ninguna salida es correcta. (A)

4.- El tiempo que deberá estar pasando la corriente para que se deposite todo el cobre, suponiendo que el rendimiento es del 85%, será:

- a) 1.518 s
- b) 1.786,6 s
- c) 759,2 s
- d) 898,1 s (A)

RESOLUCIÓN

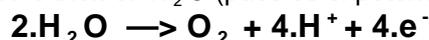
Los iones que tenemos presentes en la disolución son los procedentes de la disociación del sulfato de cobre(II) y los procedentes de la disociación del agua:



En el cátodo se producirá la reducción del catión Cu^{2+} o bien H^+ , aunque también puede producirse la reducción del ion sulfato a sulfito, produciéndose siempre la del de potencial más alto, que en este caso es el Cu^{2+} , por lo que el proceso es: $\text{Cu}^{2+} + 2.e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ hasta que se termine la cantidad de cobre(II), momento en el cual comenzará la reducción del ion SO_4^{2-} a SO_3^{2-} pues su potencial es más alto que el del H^+ , de acuerdo con el siguiente proceso:



Mientras que en el ánodo se producirá la oxidación del anión (SO_4^{2-} o bien OH^-) de potencial más bajo, pero como el SO_4^{2-} está en su mayor grado de oxidación, no puede oxidarse más, por lo que quien se oxidará será el OH^- o bien el H_2O (pues es el potencial que nos dan), por lo que el proceso es:



Para calcular el tiempo que ha de circular la corriente para depositar todo el cobre,

aplicamos la expresión de Faraday: $\frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{Pm}$ teniendo en cuenta que tenemos 0,6 g de Cu

y la corriente aplicada tiene una intensidad de 1,2 A, así: $\frac{1,2 \cdot t}{96500} = \frac{0,62}{63,546}$; **t = 1518,6 s**

Para calcular el pH de la disolución en el momento que se deposite todo el cobre, hemos de tener en cuenta que en la oxidación del agua se forman H^+ , pudiendo calcularse éstos aplicando la misma expresión anterior, ya que el nº de equivalentes de Cu serán los mismos que de H^+ , así:

Nº equivalentes Cu = Nº equivalentes H^+ $\implies \frac{g_{Cu} \cdot v_{Cu}}{Pm_{Cu}} = \frac{g_H \cdot v_H}{Pm_H}$, tomando como referencia

las respectivas reacciones $Cu^{2+} + 2.e^- \rightarrow Cu^0$ para el Cobre y $2.H_2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4.H^+ + 4.e^-$ para el H^+ :

$\frac{0,62}{63,546} = \frac{g_H \cdot 4}{4}$; **g = 0,0189 g de H^+ = 0,0189 moles de H^+** , por lo que la concentración de éstos

en los 250 mL de la disolución es: $M = \frac{0,0189}{0,25} = \mathbf{0,075 \text{ Molar en } H^+}$

y así: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,075$; **pH = 1,12**

ELECTROQUÍMICA- C-17

Se hace pasar una corriente de 0,5 A durante 2 horas, a través de 1 litro de disolución de nitrato de plata 0,1 M. Una vez finalizada la electrolisis y sabiendo que la masa atómica de la plata es igual a 107,9 señale el resultado que crea correcto en las siguientes preguntas: (DATOS : Peso atómico: Ag = 107,9; 1 F = 96500 C)

1ª.- El peso de plata que se ha depositado en el cátodo será:

- a) 10,79 g b) 6,79 g c) 40,2 g d) Ninguna de ellas

2ª.- La cantidad de electricidad que se ha consumido en el proceso es:

- a) 3600 Amperios b) 3600 Culombios c) 0,037 Culombios d) Ninguna de ellas

3ª.- El rendimiento de este proceso de recuperación de plata es:

- a) 37,31% b) 74,62% c) 40,26% d) Ninguna de ellas

4ª.- La concentración de iones plata que queda en la disolución al final será:

- a) $6,3 \cdot 10^{-3}$ b) $6,3 \cdot 10^{-2}$ c) $6,3 \cdot 10^{-1}$ d) Ninguna de ellas

5ª.- El tiempo necesario para que se deposite toda la plata es:

- a) 12099 s b) 4825 s c) 19300 s d) Ninguno de ellos

RESOLUCIÓN

La cantidad de plata depositada por esa corriente de 0,5 A durante 2 horas se calcula aplicando las Leyes de Faraday al proceso de reducción de la plata: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$, en el cual la valencia es 1

$$\frac{I \cdot t}{96500} = \frac{g \cdot v}{Pm} \cdot \frac{0,5 \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = \frac{g \cdot 1}{107,9}; \text{ de donde } g = 4,026 \text{ g de Ag depositada}$$

La cantidad de electricidad consumida en el proceso es: $I \cdot t = 0,5 \cdot 2 \cdot 3600 = 3600 \text{ Culombios}$

Para calcular el rendimiento del proceso de recuperación de plata, hemos de calcular la cantidad de plata que hay en la disolución inicial, lo cual se hace aplicando la expresión de la Molaridad:

$M = \frac{n}{L}$; $0,1 = \frac{n}{1}$; $n = 0,1 \text{ moles de AgNO}_3$, y dado que cada mol de AgNO_3 contiene 1 át-g de Ag, en esa disolución inicial tendremos 0,1 moles de Ag = $0,1 \cdot 107,9 = 10,79 \text{ g de Ag hay en la disolución inicial}$

El rendimiento del proceso es el % de Ag recuperada (4,026 g) de la que había inicialmente (10,79 g), y así: $R = \frac{4,026}{10,79} \cdot 100 = 37,31 \text{ \% de rendimiento}$

La cantidad de Ag^+ que queda en la disolución al cabo de las dos horas que dura el proceso es la diferencia entre la cantidad inicial (10,79 g) y la que se ha depositado (4,026 g), por lo que la concentración de la misma es: $M = \frac{(10,79 - 4,026)}{107,9 \cdot 1} = 0,063 \text{ Molar}$

El tiempo necesario para que se deposite toda la plata que había en la disolución inicial (los 10,79 g) se calcula volviendo a aplicar las leyes de Faraday:

$$\frac{I \cdot t}{96500} = \frac{g \cdot v}{Pm}; \frac{0,5 \cdot t}{96500} = \frac{10,79 \cdot 1}{107,9}; t = 19300 \text{ segundos} = 5 \text{ h } 21 \text{ min } 40 \text{ s}$$

Respuestas: 1ª - D ; 2ª - B ; 3ª - A ; 4ª - B ; 5ª - C

ELECTROQUÍMICA - C-18

En el proceso electrolítico de una disolución acuosa ácida se producen hidrógeno y oxígeno.

- Establezca ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, señalando el electrodo en el que se producen y la reacción global del proceso.
- Calcule la cantidad de oxígeno, en gramos, que se forma cuando una corriente de 1,5 amperios pasa durante 5 horas a través de la celda electrolítica.
- Calcule el volumen de hidrógeno obtenido durante el mismo proceso, en condiciones estándar.

RESOLUCIÓN

La disociación iónica del agua es: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Por tanto al tener lugar la electrolisis de la misma, se producirá la reducción del H^+ en el cátodo y la oxidación del ion OH^- en el ánodo, pudiendo calcular las cantidades desprendidas aplicando la

expresión de la Ley de Faraday: $\frac{I \cdot t}{96485} = \frac{g \cdot v}{Pm}$, siendo I la intensidad de la corriente aplicada, que

es la misma para ambos electrodos (1,5 A), t el tiempo (5 horas = 5.3600 = 18000 s), g la masa desprendida, v, la valencia, que en cada caso es el número de electrones intercambiados en la correspondiente semirreacción, y Pm el peso molecular (o masa molecular) del compuesto que se desprende.

Para ambos casos tenemos:

Cátodo (oxidación): $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	$\frac{1,5 \cdot 18000}{96485} = \frac{g \cdot 4}{32}$; g = 2,23 g de O₂
---	---

Para el caso de Hidrógeno, el volumen que ocupará la cantidad obtenida en condiciones estándar (1 atm y 25°C) se determina aplicando después la ecuación general de los gases ideales

Ánodo (reducción): $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\frac{1,5 \cdot 18000}{96485} = \frac{g \cdot 2}{2}$; g = 0,28 g de H₂ $1 \cdot V = \frac{0,28}{2} \cdot 0,082 \cdot 298$; V = 3,42 litros de H₂
--	--

ELECTROQUÍMICA C-19.

Se pretende depositar Cr metal, por electrolisis, de una disolución ácida que contiene óxido de cromo(VI) CrO_3

- Escriba la semirreacción de reducción.
- ¿Cuántos gramos de Cr se depositarán si se hace pasar una corriente de $1 \cdot 10^4$ C?
- Cuanto tiempo tardará en depositarse un gramo de Cr si se emplea una corriente de 6 A

RESOLUCIÓN

La semirreacción que tiene lugar, ya ajustada, es: $\text{CrO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$

Para calcular la cantidad de Cromo depositada, hemos de utilizar la Ley de Faraday:

$\frac{I \cdot t}{96485} = \frac{g \cdot v}{Pm}$, y en este caso conocemos la cantidad de corriente que pasa: $I \cdot t = 1 \cdot 10^4$ C, así como la "valencia": $v = 6$ (Nº de electrones intercambiados en la semirreacción) y el Pm del Cr: 51,99:

$$\frac{1 \cdot 10^4}{96485} = \frac{g \cdot 6}{51,99} ; g = \frac{51,99 \cdot 10^4}{6 \cdot 96485} = \mathbf{0,90 \text{ g de Cr se obtienen}}$$

Si ahora hacemos pasar una corriente de 6 A, el tiempo necesario para obtener 1 g de Cr se calcula aplicando la misma ley de Faraday:

$$\frac{6 \cdot t}{96485} = \frac{1 \cdot 6}{51,99} ; t = \frac{1 \cdot 6 \cdot 96485}{6 \cdot 51,99} = \mathbf{1856 \text{ s} = 30' 56''}$$

ELECTROQUÍMICA C-20

Para niquelar en baño de sulfato de níquel se emplea una corriente de 15 A. En el cátodo se liberan hidrógeno y níquel, con un rendimiento del 60% respecto a la liberación de este último. Se pide:

- Los gramos de níquel depositados por hora.
- El espesor de la capa de níquel, si el cátodo es una hoja de forma circular, de 4 cm de diámetro, que es niquelada por ambas caras.
- El volumen de hidrógeno que es desprendido por hora, medido en condiciones normales..

DATOS Masas atómicas (g/at-g): H = 1,00; Ni = 58,71
Densidad del níquel: 8,9 g/mL;

RESOLUCIÓN

Hemos de aplicar la Ley de Faraday: N° equivalentes de electricidad = N° equivalentes liberados

$$\frac{I \cdot t}{96596} = \frac{g_{\text{DEPOSITADOS}} \cdot v}{Pm}$$

Si el rendimiento respecto a la liberación de Níquel es del 60%, quiere decir que el 60% de la electricidad se emplea en la deposición del Níquel:

$$N^{\circ} \text{ equivalentes de electricidad} = \frac{15.3600}{96496} = \mathbf{0,560 \text{ equivalentes de electricidad}}$$

$$N^{\circ} \text{ equivalentes de Níquel: } \frac{60}{100} \cdot 0,560 = \mathbf{0,336 \text{ equivalentes depositados de Níquel}}$$

La reacción de reducción del Níquel que tiene lugar es: $\text{Ni}^{2+} + 2.e \rightarrow \text{Ni}^{\circ}$

$$0,336 = \frac{g_{\text{DEPOSITADOS}} \cdot 2}{58,71};$$

$g_{\text{DEPOSITADOS}} = \mathbf{9,86 \text{ gramos de Níquel depositados}}$

El volumen del mismo lo determinamos por medio de su densidad: $d = \frac{m}{V}; 8,9 = \frac{9,86}{V};$

$V = \mathbf{1,11 \text{ mL}}$ y éstos se depositarán sobre ambas caras de la hoja circular, correspondiéndole la

mitad a cada una, pues son iguales: $\text{mL a cada cara} = \frac{1,11}{2} = 0,555 \text{ mL}.$

La deposición tendrá forma de cilindro cuya base es la superficie de la hoja circular ($\pi \cdot r^2$) y su altura será el espesor: $0,555 = \pi \cdot A^2 \cdot h; \mathbf{h = 0,011 \text{ cm de espesor}}$

Los equivalentes de H desprendidos corresponderán a los 40% equivalentes restantes de electricidad:

$$N^{\circ} \text{ equivalentes de Hidrógeno: } \frac{40}{100} \cdot 0,560 = \mathbf{0,224 \text{ equivalentes desprendidos de Hidrógeno}}$$

La reacción de reducción del Hidrógeno que tiene lugar es: $2\text{H}^+ + 2.e \rightarrow \text{H}_2$

$$0,224 = \frac{g_{\text{DESPRENDIDOS}} \cdot 2}{2,00}; g_{\text{DESPRENDIDOS}} = 0,224 \text{ gramos de H}_2$$

El volumen que ocupan se determina por medio de la ecuación general de los gases:

$$1.V = \frac{0,224}{2} \cdot 0,082.273; \mathbf{V = 2,51 \text{ Litros de Hidrógeno desprendidos}}$$

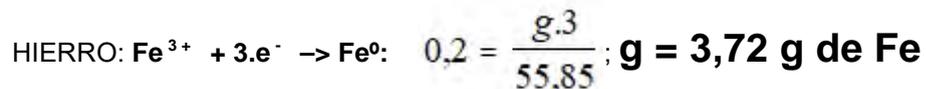
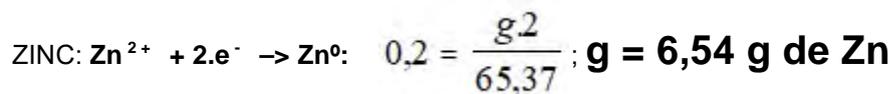
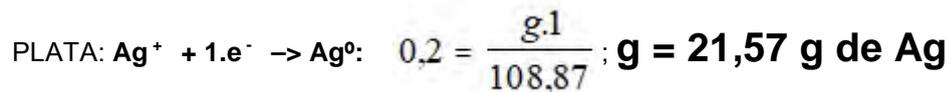
ELECTROQUÍMICA C-21

A través de tres células electrolíticas, conectadas en serie, pasan 0,2 F durante un cierto tiempo. Una de las células contiene una sal de plata, otra ion cinc, y la tercera una sal férrica. Admitiendo que solo hay reducción de "ion a metal",) cuántos gramos de cada metal se depositarán?

RESOLUCIÓN

Si pasan 0,2 Faradios, le aplicamos la Ley de Faraday: $\frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{Pm}$, donde ya nos

indican que $\frac{I.t}{96500} = 0,2$, por tanto, aplicando esta expresión a cada una de las tres cubas electrolíticas tendremos:



ELECTROQUÍMICA C-22

Calcular el número de toneladas diarias de aluminio que podrán obtenerse de 60 cubas electrolíticas con una mezcla en fusión de óxido de aluminio y criolita (Na_3AlF_6) si cada cuba funciona con una intensidad de 12000 A y el rendimiento catódico de la corriente es del 75%.

DATO: Masas atómicas (g/at-g): Al: 26,98;

RESOLUCIÓN

Hemos de aplicar la Ley de Faraday:

Nº equivalentes de electricidad = Nº equivalentes liberados

$$\frac{I \cdot t}{96596} = \frac{g_{\text{DEPOSITADOS}} \cdot v}{Pm}$$

Si el rendimiento catódico de la corriente es del 75%, quiere decir que el 75% de la electricidad se emplea en la deposición del Aluminio:

$$\text{Nº equivalentes de electricidad} = \frac{12000 \cdot 24 \cdot 3600}{96496} = \mathbf{10744,5 \text{ equivalentes de electricidad}}$$

$$\text{Nº equivalentes de Aluminio (el 75 de los anteriores): } \frac{75}{100} \cdot 10744,5 = \mathbf{8058,36 \text{ equivalentes}}$$

depositados de Aluminio en cada cuba

La reacción de reducción del Aluminio que tiene lugar es: $\text{Al}^{3+} + 3.e \rightarrow \text{Al}^0$

$$\text{y por tanto según la Ley de Faraday: } 8058,36 = \frac{g_{\text{DEPOSITADOS}} \cdot 3}{26,98};$$

$$g_{\text{DEPOSITADOS}} = \mathbf{72471,56 \text{ gramos de Aluminio depositados en cada cuba}}$$

Puesto que se dispone de una batería de 60 cubas, la cantidad total de aluminio depositada es:

$$60 \cdot 72471,56 = 4348293,8 \text{ g} = \mathbf{4,35 \text{ Toneladas diarias depositadas}}$$

ELECTROQUÍMICA C-23

¿En cuanto tiempo se depositarán 10 g de cobre en el cátodo, en una reacción electrolítica de una disolución de sulfato de cobre, si empleamos una corriente eléctrica constante de 2,5 Amperios?. ¿Sabiendo que en el ánodo se desprende oxígeno, que volumen del mismo, medidos en condiciones normales, se desprenderá en el mismo tiempo?.

Datos: Potenciales normales de reducción: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = + 0,34 \text{ v}$; $\text{O}_2/\text{OH}^- = + 0,40 \text{ v}$

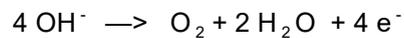
Masas atómicas: Cu: 63,5 ; H = 1,0 ; O = 16,0

RESOLUCIÓN:

En un proceso electrolítico, tiene que cumplirse siempre, como en cualquier reacción química, que el número de equivalentes de corriente eléctrica ($I.t/96500$) ha de ser igual al número de equivalentes del producto descompuesto o depositado: (g/P_{eq}), por lo que en este caso tenemos que para la reacción de reducción del Cobre : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$

$$\frac{I.t}{96500} = \frac{g}{\text{P}_{\text{eq}}} ; \frac{I.t}{96500} = \frac{g}{\frac{\text{P}_m}{v}} ; \frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{\text{P}_m} \Rightarrow \frac{2,5.t}{96500} = \frac{10.2}{63,5} ; t = 12157,5 \text{ s}$$

En el otro electrodo se desprende Oxígeno (O_2) debido a la oxidación de los iones OH^- . La cantidad desprendida la calculamos aplicando la misma fórmula para esa reacción de oxidación, que es:



$$\frac{I.t}{96500} = \frac{g}{\text{P}_{\text{eq}}} ; \frac{I.t}{96500} = \frac{g}{\frac{\text{P}_m}{v}} ; \frac{I.t}{96500} = \frac{g.v}{\text{P}_m} \Rightarrow \frac{2,5.12157,5}{96500} = \frac{g.4}{32,00} ;$$

$$g = 2,52 \text{ g de O}_2$$

El volumen que ocupará medido en Condiciones Normales se determina a partir de la ecuación general de los gases:

$$P.V = \frac{g}{\text{P}_m} . R.T \Rightarrow 1.V = \frac{2,52}{32} . 0,082.273 ; V = 1,76 \text{ litros de O}_2$$

ELECTROQUÍMICA - C-24

Durante 3 horas se hace pasar una corriente eléctrica constante a través de dos celdas electrolíticas colocadas en serie. Uno de los electrolitos es una disolución de nitrato de plata y el otro una disolución de sulfato de cobre (II). Si en el cátodo de la primera se deposita 0,60 gramos de plata metálica:

a) ¿Cuántos culombios pasan a través de las dos disoluciones?

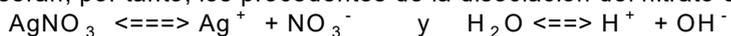
b) ¿Cuántos gramos de cobre se depositan?

c) ¿Cuál fue la intensidad de la corriente durante la electrolisis?

Datos: masa molar (g/mol): Ag = 107,9; Cu = 63,5; N = 14; O = 16; S = 32; F = 96.500C/mol e⁻

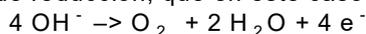
RESOLUCIÓN

En la primera de las dos cubas tenemos una disolución acuosa de nitrato de plata. Los iones presentes en ella serán, por tanto, los procedentes de la disociación del nitrato de plata y del agua:



En el cátodo se reducirá el catión (Ag⁺ o bien H⁺) que tenga un mayor potencial normal de reducción, que será la Ag⁺, de acuerdo con el proceso: Ag⁺ + 1 e⁻ → Ag⁰

En el ánodo se producirá la oxidación del anión (NO₃⁻ o bien OH⁻) que tenga un menor potencial normal de reducción, que en este caso es el OH⁻, de acuerdo con el proceso:

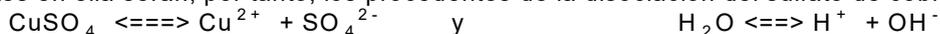


Para determinar la intensidad de la corriente, le aplicamos las leyes de Faraday, teniendo en cuenta que conocemos la cantidad de plata depositada:

$$\frac{I \cdot t}{96500} = \frac{g}{\frac{\text{Pa}}{\text{v}}} \implies \frac{I \cdot 3600}{96500} = \frac{0,60}{\frac{107,9}{1}}, \text{ de donde } I = \mathbf{0,05 \text{ Amperios}}, \text{ que corresponden a}$$

una cantidad de carga: Q = I · t = 0,05 · 3.600 = **536,61 Culombios**

En la segunda de las dos cubas tenemos una disolución acuosa de sulfato de cobre(II). Los iones presentes en ella serán, por tanto, los procedentes de la disociación del sulfato de cobre(II) y del agua:



En el cátodo se reducirá el catión (Cu²⁺ o bien H⁺) que tenga un mayor potencial normal de reducción, que será el Cu²⁺, pues su potencial es +0,34 v, y no el H⁺ (E° = 0)

$$\frac{I \cdot t}{96500} = \frac{g}{\frac{\text{Pa}}{\text{v}}}; \frac{536,61}{96500} = \frac{g}{\frac{63,5}{2}} \quad \mathbf{g = 0,176 \text{ g de Cu se depositarán}}$$

ELECTROQUÍMICA - C-25

Se construye una celda electrolítica formada por cloruro sódico fundido depositado en un vaso de precipitados con dos electrodos de platino. Dicha celda se une a una fuente externa de energía eléctrica que produce una intensidad de 6 amperios durante una hora.

1) Indíquese los procesos que tiene lugar en la celda y calcúlese su potencial

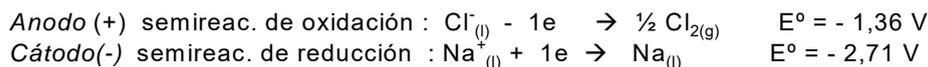
2) Calcúlese la cantidad de producto obtenido en cada electrodo de la celda, en gramos si el producto obtenido es sólido y en volumen en litros en condiciones normales si el producto es gaseoso

Datos: masa atómica (g/mol) de Na= 23,0; Cl= 35,5. $E^\circ \text{Na}^+/\text{Na} = - 2,71\text{V}$

$E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36\text{V}$; $F = 96500 \text{ C/mol.e}$

RESOLUCIÓN

1- Las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos y la global son:



2- Para calcular la cantidad de producto obtenida: Cloro gaseoso en el ánodo y Sodio metal en el cátodo,

aplicamos la ley de Faraday. En efecto: $\frac{g.v}{Pm} = \frac{I.t}{96500}$; $g = \frac{I.t.Pm}{v.96500}$

donde I Intensidad de la corriente aplicada = 6 Amperios

g: gramos de sodio obtenidos (o de Cloro, según el caso)

v: valencia del sodio, que es 1 (o de Cloro, según el caso, que también es 1)

t: tiempo: 1 hora = 3600 s

Pm: Peso molecular del sodio: 23 (35,5 para el Cloro)

- Cátodo: SODIO: $g = \frac{6.3600.23}{1.96500}$; **g = 5,15 g de Sodio (es un sólido)**

- Ánodo: CLORO (Cl_2) $g = \frac{6.3600.35,5}{1.96500}$; **g = 7,95 g de Cloro (Cl_2) que es un gas.**

En C.N. ocupará: $1. V = \frac{7,95}{71} 0,082.273$; **V = 2,5 Litros de Cl_2 gaseoso en C.N.**

ELECTROQUÍMICA - D-01

Sea la célula $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$. Calcula: a) la fem de la célula galvánica a 25°C; b) la función de Gibbs de la reacción; c) la constante de equilibrio una vez alcanzado éste.

DATOS: Potenciales normales de reducción: $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ v}$; $E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = +0,76 \text{ v}$
 $F = 96.485 \text{ C/mol}$; $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

RESOLUCIÓN:

El potencial normal de esta pila es: $E^0 = E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ v}$

La expresión que nos relaciona el potencial normal de una pila con la energía libre de Gibbs; ΔG , es: $\Delta G^0 = -n.F.E^0$, siendo n: N° de electrones intercambiados, F: Faraday = 96485 C/mol y E^0 el potencial normal de la pila; al sustituir, teniendo en cuenta que se trata del proceso:

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$, en el cual se intercambian dos electrones:

$$\Delta G^0 = -2.96485.1,10 = -212267 \text{ Julios} ; \quad \Delta G^0 = -212,267 \text{ KJ/mol}$$

Y la relación entre esta energía libre de Gibbs; ΔG^0 y la constante de este equilibrio viene dada por la expresión:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln Kc ; -212267 = -8,3145 \cdot 298 \cdot \ln Kc ; \ln Kc = 85,67$$

$$Kc = e^{85,67} ; Kc = 1,607.10^{37}$$

ELECTROQUÍMICA - D-02

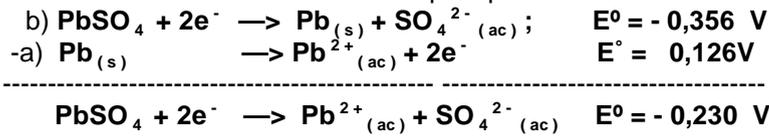
A partir de la siguiente información: $\text{Pb}^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)}$ $E^\circ = -0,126\text{V}$
 $\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(ac)}$; $E^\circ = -0,356\text{ V}$
Determinar la K_{sp} , para el $\text{PbSO}_4(s)$ a 25°C

RESOLUCIÓN

La reacción del equilibrio de precipitación para el sulfato de plomo(II) es:



Puesto que conocemos los potenciales de las dos reacciones que dan, a partir de ellas podremos determinar también el de la reacción de precipitación combinando ambas:



Y a partir de este valor del potencial, podemos determinar ya el valor de la constante de precipitación aplicando la expresión que nos da la relación entre ambos, y que es:

$$E^\circ = \frac{R.T}{n.F} \ln Kc \implies -0,230 = \frac{8,31.298}{2.96485} \ln Kc; \quad Kc = 1,65.10^{-8}$$

Siendo $R = 8,31\text{ J/mol}^\circ\text{K}$; $T = 298^\circ\text{K}$; $n = 2$ (n° electrones intercambiados); $F = 96485\text{ Culombios}$

ELECTROQUÍMICA - D-03

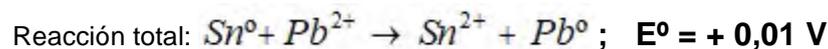
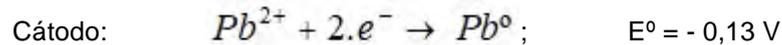
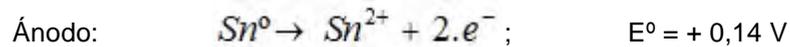
Se prepara la pila $\text{Sn}_{(s)} / \text{Sn}^{2+}(\text{xM}) // \text{Pb}^{2+}(\text{2M}) / \text{Pb}_{(s)}$ con una fem de 0,087 V a 25°C. Se pide:

- El valor del potencial estándar y la reacción neta que tiene lugar
- La concentración de Sn^{2+} en la celda
- La constante de equilibrio de la reacción

DATOS $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$

RESOLUCIÓN

Las semirreacciones que tienen lugar en ambos electrodos son:



Para determinar la concentración de las diferentes especies en equilibrio, se utiliza la Ecuación de Nernst, $E = \Sigma E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \text{Ln}Kc$, la cual aplicada a esta reacción en el momento concreto que nos indican: cuando el potencial de la celda es: $E = 0,087 \text{ V}$ nos queda:

$$E = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} - \frac{8,31298}{n \cdot 96486} \cdot \text{Ln} \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$
 donde $n = 2$ (electrones intercambiados),

$$\text{y así: } 0,087 = -0,13 - (-0,14) - \frac{8,31298}{2 \cdot 96486} \cdot \text{Ln} \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{2} ; \text{Ln} \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{2} = -6,00 ; \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{2} = e^{-6},$$

de donde

$$[\text{Sn}^{2+}] = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ Molar}$$

Para determinar la constante de equilibrio, hemos de tener en cuenta que este se alcanza cuando $E = 0 \text{ v}$, por lo que volvemos a aplicar la ecuación de Nernst en dicho momento:

$$0 = -0,13 - (-0,14) - \frac{8,31298}{2 \cdot 96486} \cdot \text{Ln}Kc \quad \text{Ln}Kc = 0,78 \quad Kc = 2,18$$

ELECTROQUÍMICA - D-04

A una disolución de cloruro de cobre(II) 0,05 M se le añade una lámina de zinc metálico. Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c así como las concentraciones de las especies en equilibrio.

DATOS: Potenciales normales de reducción: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ v}$. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ v}$.

RESOLUCIÓN:

El equilibrio que se establece es: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$, intercambiándose $2 e^-$

por lo que el potencial normal del sistema es:

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) + E^\circ(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = 0,34 - 0,76 = \mathbf{1,10 \text{ v}}$$

La relación entre el potencial normal del sistema y la constante de equilibrio viene dada por la

expresión: $E^\circ = \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln K_c$, por lo que: $1,10 = \frac{8,31.298}{2.96500} \cdot \ln K_c$; $K_c = \mathbf{1,71.10^{37}}$

La expresión que nos da K_c para este equilibrio es: $K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ y dado el valor tan alto que

tiene, el equilibrio estará muy desplazado hacia la derecha, por lo que se habrá formado una cantidad de Zn^{2+} equivalente a la que había inicialmente de Cu^{2+} , es decir: $[\text{Zn}^{2+}] = \mathbf{0,05 \text{ M}}$, por lo que vamos a considerar dicha concentración en el equilibrio, y así:

$$1,71.10^{-37} = \frac{0,05}{[\text{Cu}^{2+}]}; [\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,05}{1,71.10^{37}}; [\text{Cu}^{2+}] = \mathbf{2,93.10^{-39} \text{ Molar}}$$

ELECTROQUÍMICA D-05

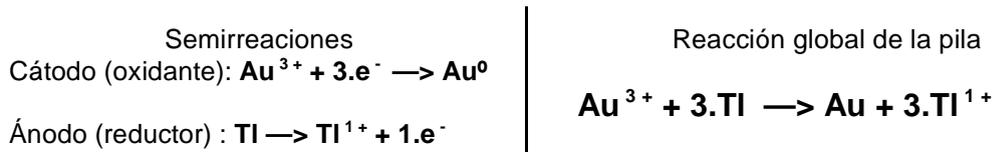
En una pila formada por los electrodos Au^{3+}/Au y Tl^{1+}/Tl se pide:

- Escribir la reacción global que se produce y determinar el potencial normal de la pila.
- Calcular la variación de energía libre estándar y la constante de equilibrio a 25°C .
- Calcular E° de la pila a 25°C cuando $[\text{Au}^{3+}] = 10^{-2}\text{ M}$ y $[\text{Tl}^{1+}] = 10^{-4}\text{ M}$

Datos: $E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au}$ y $E^\circ \text{Tl}^{1+}/\text{Tl}$ son $1,50\text{ V}$ y $-0,34\text{ V}$ respectivamente.

RESOLUCIÓN

- A) Se comportará como oxidante el electrodo de potencial más alto, en este caso el Au^{3+}/Au , que será el que gane electrones, por lo que las semirreacciones y reacción total serán



El potencial normal es $E^\circ = E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) - E^\circ (\text{Tl}^{1+}/\text{Tl}) = 1,50 - (-0,34) = + 1,84\text{ v}$

- B) La energía libre estándar de una pila está relacionada con el potencial normal de la misma por la expresión: $\Delta G^\circ = -n.F.E^\circ$ y así, al sustituir: $\Delta G^\circ = - 3. 96486.1,84$;
 $\Delta G^\circ = - 532602,7\text{ j} = - 532,6\text{ Kj}$

El equilibrio en un proceso redox se establece cuando $E = 0$, por lo que a partir de la ecuación de Nernst, puede calcularse el valor de la constante de equilibrio:

$$E = E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln Kc \Rightarrow 0 = 1,84 - \frac{8,314.298}{3.96486} \ln Kc \Rightarrow \frac{1,84.3.96486}{8,314.298} = \ln Kc$$

$$\ln Kc = 215 \Rightarrow Kc = e^{215} \Rightarrow Kc = 2,36.10^{93}$$

- C) Para calcular el potencial de la pila en las condiciones que nos indican, aplicamos de nuevo la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln Kc \Rightarrow E = E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[\text{Tl}^{1+}]^3}{[\text{Au}^{3+}]} \Rightarrow E = 1,84 - \frac{8,314.298}{3.96486} \ln \frac{(10^{-4})^3}{10^{-2}} ;$$
$$E = 2,04\text{ v}$$

ELECTROQUÍMICA D-06

Una celda voltaica se prepara a partir de las siguientes semiceldas: $Pb_{ac}^{2+} / Pb_{(s)}$ y $Mn_{ac}^{2+} / Mn_{(s)}$

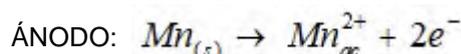
Se pide:

- La reacción que tiene lugar en el ánodo
- Escribir la reacción completa y determinar el potencial en condiciones estándar
- Calcular la constante de equilibrio

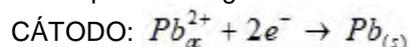
DATOS: Potenciales Normales: $E^{\circ}(Pb_{ac}^{2+} / Pb_{(s)}) = -0,13 \text{ V}$; $E^{\circ}(Mn_{ac}^{2+} / Mn_{(s)}) = -1,18 \text{ V}$

RESOLUCIÓN:

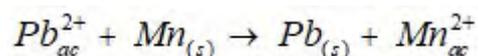
- a) El Ánodo es el electrodo en el cual tiene lugar la Oxidación (electrodo negativo) y corresponde al electrodo de potencial menor, en este caso el de Mn, por lo que la reacción que tiene lugar en él es la oxidación del Mn metal a ion Mn^{2+} :



- B) En el Cátodo tiene lugar la reducción y es el electrodo positivo. Corresponde al electrodo de potencial más alto, en este caso el de plomo. En él se reducirán los iones Pb^{2+} a Plomo metálico. La reacción que tiene lugar es:



La reacción global será la suma de ambas, y el potencial estándar será la suma de los potenciales correspondientes a ambas reacciones:



$$E^{\circ} = E^{\circ}(Pb_{ac}^{2+} / Pb_{(s)}) + E^{\circ}(Mn_{(s)} / Mn_{ac}^{2+}) = E^{\circ}(Pb_{ac}^{2+} / Pb_{(s)}) - E^{\circ}(Mn_{ac}^{2+} / Mn_{(s)})$$

$$E^{\circ} = -0,13 - (-1,18) ; \mathbf{E^{\circ} = +1,05 \text{ v}}$$

- c) Para calcular la constante de equilibrio, utilizamos la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \text{LnKc} , \text{ teniendo en cuenta que al alcanzarse el equilibrio: } E = 0,$$

por lo que nos quedará: $E^{\circ} = \frac{R.T}{n.F} \text{LnKc} \implies 1,05 = \frac{8,31298}{2.96486} \text{LnKc} ; \text{LnKc} = 81,83$

de donde: $Kc = e^{81,83} ; \mathbf{Kc = 3,4.10^{35}}$

ELECTROQUÍMICA - E-01

Se quiere proteger de la corrosión una pieza estructural de acero introducida en agua conectándola a un ánodo de sacrificio. Indicar:

a) ¿Qué metales seleccionaríamos para tal fin:



b) Por problemas de fabricación se decide utilizar un ánodo de 1,5 Kg de magnesio. Escribir las reacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar en el proceso redox de protección de la pieza metálica y la reacción redox total

c) Si la corriente que circula entre el ánodo y la pieza metálica tiene una intensidad de 2A, ¿Cuánto tiempo tardará en agotarse el ánodo?



RESOLUCIÓN

A) Como ánodo de sacrificio, que se oxidaría en lugar del acero, nos serviría cualquier metal más activo (de menor potencial de reducción). Entre los que nos dan, la referencia nos la marca el potencial del hierro: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44\text{V}$. Todos aquellos de menor potencial nos servirían, que entre los que nos dan solamente son: **$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763\text{V}$ y el $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr} = -0,744\text{V}$**

B) Cuando la piza de acero se oxida, el hierro forma un hidróxido: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, puede evolucionar al deshidratarse hasta el óxido: FeO o bien puede oxidarse más hasta llegar al hidróxido de hierro(III) y después deshidratarse has el correspondiente óxido de hierro(III): Fe_2O_3 .

En este caso, y al estar en contacto la pieza de acero con el electrodo de magnesio, la oxidación del hierro no pasará de la primera etapa: $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Las reacciones que tienen lugar son:

Ánodo: $\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2.e^-$ Cátodo: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2.e^- \rightarrow \text{Fe} + 2.(\text{OH})^-$	Reacción global: $\text{Mg}^0 + \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}^0 + (\text{Mg}^{2+} + 2(\text{OH})^-) \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{Mg}(\text{OH})_2$
---	---

C) Para calcular la duración del ánodo de magnesio en esas condiciones, aplicamos la

$$\text{ecuación de Faraday: } \frac{g.v}{P_m} = \frac{I.t}{96500}; t = \frac{g.v.96500}{I.P_m}; t = \frac{1500.2.96500}{2.24,3} =$$

$$\mathbf{5956790\text{ s} = 68\text{ días } 22\text{ h } 39\text{ min } 50\text{ s}}$$

ELECTROQUÍMICA E-02

Un depósito de hierro de forma cilíndrica, de 4 metros de altura y 2 metros de diámetro se mantiene en promedio lleno de agua al 80% de su capacidad. Se ha medido que la intensidad total que circula a tierra es 0,1 A. y se ha determinado que en la oxidación del depósito se forma únicamente hidróxido ferroso.

1°. Escriba las semi-reacciones de oxidación y reducción y la reacción global.

2°. Calcule la corriente eléctrica que circula por cada gramo de hierro que se oxida y la cantidad de carga que se genera por gramo de hierro oxidado.

3°. Suponiendo que la corrosión es homogénea en toda la superficie cubierta por agua, lo que supone que la concentración de oxígeno no varía con la altura en todo el volumen del depósito, determinar la pérdida anual de masa de hierro y también la de espesor de la pared del depósito.

DATOS: masa atómica del Fe; O; H; son respectivamente: 55,86; 16 y 1 g/mol:

Densidad del hierro 7,87 g/cm³

1 Faraday = 96485 C.

RESOLUCIÓN

El hierro se oxida debido al O₂ disuelto en el agua. Las reacciones que tienen lugar son

- Reacción de oxidación del hierro: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2.e^{-}$

- Reacción de reducción del Oxígeno: $\text{O}_2 + 2.\text{H}_2\text{O} + 4.e^{-} \rightarrow 4.\text{OH}^{-}$

REACCIÓN GLOBAL: $2.\text{Fe} + \text{O}_2 + 2.\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_2$

La relación entre la corriente y la cantidad de hierro oxidado se calcula por medio de la Ley de Faraday:

$$\frac{I.t}{96485} = \frac{g.v}{Pm} \text{ de donde, al sustituir: } (I.t) = \frac{1.2.96485}{55,86} = 3454,5 \text{ Culombios}$$

3) Para determinar la cantidad total de hierro que se oxidará durante un año, volvemos a aplicar la ley de Faraday, teniendo en cuenta que la corriente de 0,1 A circula durante los 365 días del año, así:

$$\frac{I.t}{96485} = \frac{g.v}{Pm} \Rightarrow \frac{0,1.(365.24.3600)}{96485} = \frac{g.2}{55,86}; g = 912,89 \text{ g de hierro oxidado}$$

El volumen del mismo se determina a través de la densidad: $d = \frac{m}{V}; V = \frac{912,89}{7,87} = 116 \text{ cm}^3$

El volumen calculado corresponde a la superficie interior del depósito que se encuentra en contacto con el agua, es decir, la superficie completa de la base más el 80% de la altura de las paredes multiplicada toda por su espesor:

$V = (\text{Superficie mojada}) \times (\text{espesor del óxido})$

- BASE: 2 m de diámetro: $S_{\text{BASE}} = \pi.R^2 = \pi.1^2 = 3,14 \text{ m}^2$

- PAREDES: Es un rectángulo de base igual a la longitud de la circunferencia del depósito y una altura del 80% de la altura total del depósito, es decir:

$$S_{\text{PAREDES}} = 2.\pi.1.0,8.4 = 20,10 \text{ m}^2$$

- SUPERFICIE TOTAL = $3,14 + 20,10 = 23,24 \text{ m}^2 = 232400 \text{ cm}^2$

Y así: $V = S.h; 116 \text{ cm}^3 = 232400 \text{ cm}^2 \cdot h$, de donde

$h = 5.10^{-4} \text{ cm}$, que es el espesor de la pared que se oxidará en un año