

# 10

## REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

### SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿Cuáles de los siguientes procesos implican una reacción de oxidación?: *a)* la combustión de una hoja de papel; *b)* la oxidación de un clavo de hierro; *c)* el funcionamiento de una pila; *d)* el paso de la corriente por un cable de cobre; *e)* ninguno de ellos.

Son reacciones de oxidación los procesos *a)*, *b)* y *c)*. El proceso *d)* no es una reacción de oxidación, ya que no hay transferencia de electrones entre dos especies. Por tanto, la proposición *e)* es falsa.

2. Consideremos las reacciones:  $\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$ ;  $\text{Na} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$ .

**Razona si es correcto el siguiente comentario: “En la primera reacción se oxida el hierro”. “En la segunda, el sodio también se oxida”.**

Desde el concepto moderno de oxidación-reducción, el comentario es correcto. En la primera reacción el metal se oxida ya que cede electrones al oxígeno, hecho que también experimenta el sodio al cederle un electrón al cloro.

3. Señala en las analogías y las diferencias entre una valoración ácido-base y una valoración redox.

Analogías: En el punto de equivalencia se produce una variación brusca en alguna magnitud de la disolución, detectable mediante un indicador.

Diferencias: El tipo de reacción.

4. Señala las diferencias entre una pila normal, una pila recargable y un acumulador.

*Pila normal*: No puede recargarse una vez agotada.

*Pila recargable*: Puede recargarse, pero es de pequeño tamaño.

*Acumulador*: Puede recargarse, pero tiene mayor tamaño que una pila recargable y, por tanto, mayor capacidad para producir una corriente eléctrica.

## 10

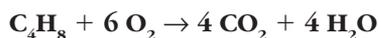
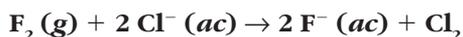
# REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

## SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

### 1. ¿Por qué en los procesos redox no puede existir una única semirreacción de oxidación o de reducción?

Porque se trata de una reacción de transferencia: una especie cede electrones (se oxida) a otra (que se reduce). Es imposible que una especie ceda o acepte electrones si no hay otra que los acepte o ceda simultáneamente.

### 2. En las siguientes reacciones, señala el oxidante y el reductor:



Oxidante:  $\text{Cl}_2$

Reductor: Mg

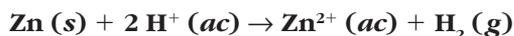
Oxidante:  $\text{F}_2$

Reductor:  $\text{Cl}^-$

Oxidante:  $\text{O}_2$

Reductor:  $\text{C}_4\text{H}_8$

### 3. Utiliza la siguiente reacción para definir oxidante, reductor, oxidación y reducción:



En la semirreacción de oxidación, el cinc (reductor) se oxida (pierde electrones).

En la semirreacción de reducción, el protón (oxidante) se reduce (gana electrones).

### 4. Asigna un número de oxidación al cloro en cada una de las siguientes especies químicas: $\text{NaCl}$ ; $\text{Cl}_2$ ; $\text{HClO}$ ; $\text{HClO}_3$ ; $\text{HClO}_4$ .

Justifica cuál de ellas puede tener el mayor carácter oxidante.

$\text{NaCl}$ : -1

$\text{Cl}_2$ : 0

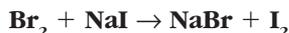
$\text{HClO}$ : +1

$\text{HClO}_3$ : +5

$\text{HClO}_4$ : +7

El más oxidante será aquel en el que el cloro tenga mayor número de oxidación: el ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ .

**5. Dada la reacción sin ajustar:**



**Justifica si se trata de un proceso redox, y, en ese caso, indica cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. Escribe, además, los respectivos pares conjugados Ox/Red.**

El bromo cambia de número de oxidación: desde 0 ( $\text{Br}_2$ ) hasta  $-1$  ( $\text{NaBr}$ ).

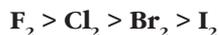
El yodo también cambia su número de oxidación: desde  $-1$  ( $\text{NaI}$ ) hasta 0 ( $\text{I}_2$ ).

El bromo se reduce (oxidante), y el yodo se oxida (reductor).

Por tanto, sí es una reacción redox.

Los pares Ox/Red son:  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  y  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .

**6. Los halógenos,  $\text{X}_2$ , se reducen fácilmente a haluros,  $\text{X}^-$ . Sabiendo que su carácter oxidante varía según:**



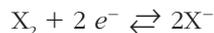
**a) Escribe los reductores de los pares conjugados correspondientes y ordénalos en orden creciente a su carácter reductor.**

**b) Escribe para cada uno de ellos el proceso  $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ .**

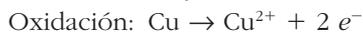
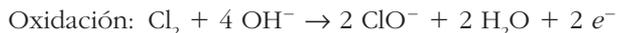
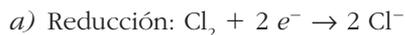
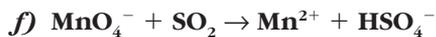
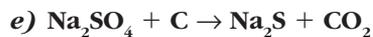
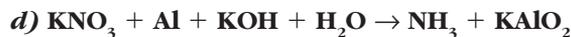
El carácter reductor de sus pares conjugados será el inverso:



El proceso de todos ellos será el mismo:



**7. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón:**



- d) Reducción:  $\text{NO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 e^- \rightarrow \text{NH}_3 + 9 \text{OH}^-$   
 Oxidación:  $\text{Al} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e^-$   
 $3 \text{KNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{Al} + 5 \text{KOH} \rightarrow 3 \text{NH}_3 + 8 \text{KAlO}_2$
- e) Reducción:  $\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 e^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 Oxidación:  $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$   
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{CO}_2$
- f) Reducción:  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 Oxidación:  $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 e^-$   
 $2 \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + 5 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{HSO}_4^-$

**8. Calcula la masa equivalente de las siguientes sustancias:**

a) El ion  $\text{MnO}_4^-$  cuando se reduce a  $\text{MnO}_2$ .

b) El  $\text{HNO}_3$  cuando se reduce a  $\text{NO}$ .

c) El  $\text{KI}$  cuando se oxida a  $\text{I}_2$ .

$$a) \text{Eq}(\text{MnO}_4^-) = \frac{M}{n} = \frac{118,938}{3} = 39,646 \text{ g}$$

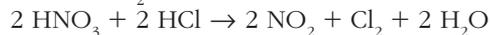
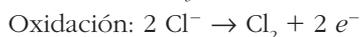
$$b) \text{Eq}(\text{HNO}_3) = \frac{M}{n} = \frac{63}{3} = 21 \text{ g}$$

$$c) \text{Eq}(\text{KI}) = \frac{M}{n} = \frac{166}{1} = 166 \text{ g}$$

**9. El  $\text{Cl}_2$  se puede obtener por la oxidación del  $\text{HCl}$  con  $\text{HNO}_3$ , produciéndose simultáneamente  $\text{NO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .**

a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.

b) Calcula el volumen de  $\text{Cl}_2$  obtenido, a  $17^\circ\text{C}$  y  $720 \text{ mmHg}$ , cuando se hacen reaccionar  $100 \text{ mL}$  de una disolución  $1 \text{ M}$  de  $\text{HCl}$  con  $\text{HNO}_3$  en exceso.



b)  $100 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$   $1 \text{ M}$  suponen  $0,1$  moles de  $\text{HCl}$ , que darán lugar, según la estequiometría de la reacción, a  $0,05$  moles de cloro que, en las condiciones descritas de presión y temperatura ocuparán:

$$\frac{0,05 \times 0,082 \times 290}{\frac{720}{760}} = 1,255 \text{ L}$$

**10. Dibuja y nombra todas las partes que componen una pila formada por dos electrodos de  $\text{Fe}$  y  $\text{Cu}$ , sabiendo que el  $\text{Fe}$  actúa como ánodo. Escribe, además, las semirreacciones que tienen lugar si ambos elementos forman iones dipositivos.**

El potencial estándar de reducción del par  $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$  es  $-0,44 \text{ V}$ .

El potencial estándar de reducción del par  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  es  $+0,34 \text{ V}$ .

En el ánodo ocurre la oxidación:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^{-}$

En el cátodo, la reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}$

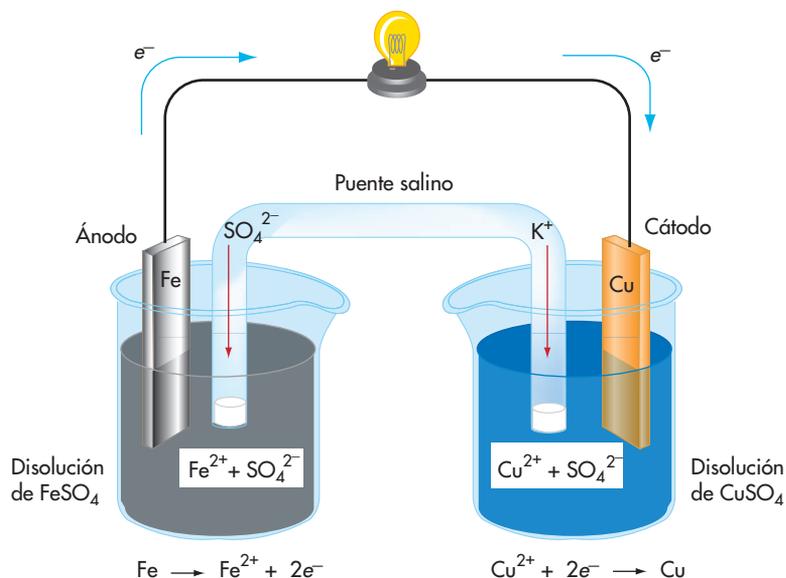
El hierro metálico del ánodo se oxida, aportando cationes hierro (II) a la disolución, y electrones, que circulan por el circuito hacia el cátodo. Los aniones del puente salino compensan el exceso de carga positiva que aparece en la disolución.

En el cátodo, los electrones que provienen del ánodo más los cationes cobre (II) se reducen, depositándose cobre metálico en él. El defecto de carga positiva que se produce es compensado por los cationes que haya en el puente salino.

El puente salino, además, sirve para cerrar el circuito eléctrico.

El potencial estándar de la pila será:  $E^{\circ} = -(-0,44) + 0,34 = 0,78 \text{ V}$

La representación de la pila es:  $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$



11. Se construye una celda con electrodos de  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$  y  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  unidos mediante un puente salino de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Indica:

- Las reacciones parciales en los electrodos.
- La polaridad de los electrodos y el sentido en el que se desplazan los electrones.
- Cuál será el ánodo y cuál el cátodo.
- La misión del puente salino.
- La reacción global de la celda así como su *fem*.

Las semirreacciones son:

En el ánodo, polo negativo, la oxidación:  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 e^{-}$

En el cátodo, polo positivo, la reducción:  $\text{Ag}^{+} + 1 e^{-} \rightarrow \text{Ag}$

La reacción global es:  $\text{Ni} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{Ag}$

El potencial estándar de la pila es:  $E^\circ = 0,25 + 0,80 = 1,05 \text{ V}$

En el ánodo, como resultado de la oxidación del níquel, se liberan cationes níquel (II) a la disolución. El exceso de carga positiva que esto supone es compensado por los aniones del puente salino. Los electrones liberados en la oxidación avanzan por el circuito hacia el otro electrodo, el cátodo, donde los cationes plata aceptan esos electrones para reducirse a plata metálica. El defecto de carga positiva en la disolución de ese lado de la pila es compensado por los cationes del puente salino. Este sirve, además, para cerrar el circuito eléctrico.

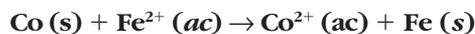
**12. En dos vasos que contienen disolución acuosa de  $\text{NiCl}_2$  se introduce una cucharilla de Zn, en el primero, y otra de Cu, en el segundo. ¿Ocurrirá alguna reacción? Escribe las ecuaciones correspondientes.**

La reacción posible supone la oxidación del metal por parte de los cationes níquel (II), que se reduce según la semirreacción:  $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$ . El potencial de esta reducción es  $E^\circ = -0,25 \text{ V}$ .

En el caso del cinc, la oxidación es:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ . El potencial de oxidación es  $+0,76 \text{ V}$ , y la reacción global da un potencial positivo, luego la reacción sí ocurre.

En el caso del cobre, la oxidación es:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$ , con un potencial de oxidación de  $-0,34 \text{ V}$ . La reacción no ocurre.

**13. Predice si la siguiente reacción, donde las concentraciones de todos los iones son 1 M, tendrá lugar espontáneamente:**



**¿Y si ahora las concentraciones son  $[\text{Co}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,68 \text{ M}$ ?**

La oxidación del cobalto a cobalto (II) tiene un potencial de  $+0,28 \text{ V}$ .

La reducción del hierro (II) a hierro metálico tiene un potencial de  $-0,44 \text{ V}$ .

En condiciones estándar, la reacción no es espontánea, pues el potencial resultante es de  $-0,16 \text{ V}$ .

En las condiciones del enunciado, hay que utilizar la fórmula de Nernst:

$$E = -0,16 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,15}{0,68} = -0,14 \text{ V}$$

Tampoco ocurre en estas condiciones.

**14. En la electrólisis de una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  se produce  $\text{Cl}_2$  gaseoso y Cu metálico. Escribe los procesos que ocurren en el ánodo y en el cátodo, indicando la diferencia de potencial mínima necesaria para producir la electrólisis de dicha sal.**

Al pasar la corriente por el sistema, ocurren los siguientes procesos:

En el ánodo, polo positivo, ocurre la oxidación:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$ .  $E^\circ = -1,36 \text{ V}$

En el cátodo, polo negativo, ocurre la reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ ,  $E^\circ = 0,34 \text{ V}$

La diferencia de potencial mínima para la electrólisis es de  $1,02 \text{ V}$ .

**15. Una corriente de 10 A está circulando durante 120 minutos sobre cloruro de sodio fundido. Calcula el volumen de cloro, medido a 720 mmHg y 300 K, que se desprenderá en el ánodo.**

Carga que atraviesa el circuito:  $q = I \cdot t = 10 \text{ A} \times (120 \times 60) \text{ s} = 72000 \text{ C}$

El proceso de oxidación que tiene lugar en el ánodo es:



según el cual:  $\frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cl}_2} = \frac{2 \times 96500 \text{ C}}{1 \text{ mol Cl}_2}$

Por tanto:

$$\frac{193000 \text{ C}}{1 \text{ mol Cl}_2} = \frac{72000 \text{ C}}{x} ; x = 0,373 \text{ mol de Cl}_2 \text{ se desprenderán en el ánodo.}$$

En las condiciones indicadas en el enunciado, corresponden a:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,373 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 300 \text{ K}}{\frac{720}{760} \text{ atm}} = 9,69 \text{ L}$$

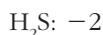
## 10

# REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

## SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

### Generales sobre oxidación-reducción

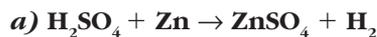
1. Determina los estados de oxidación del azufre en las siguientes sustancias:  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{S}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e indica cuál es la más oxidante.



2. El ácido nítrico es una sustancia que en medio ácido se comporta como un oxidante fuerte. Justifica cuál de las siguientes especies es la que tiene menos posibilidades de formarse cuando reaccione con un reductor fuerte:  $\text{N}_2\text{O}$ ;  $\text{NO}$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}_4$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5$ ;  $\text{NH}_4^+$ .

Evidentemente, el  $\text{N}_2\text{O}_5$ , porque es una especie en la que el número de oxidación es +5, el mismo que en el ácido nítrico.

3. Dadas las siguientes reacciones, sin ajustar, justifica si son o no procesos redox. En caso afirmativo, identifica la especie que se oxida y la que se reduce, así como la especie oxidante y la reductora.

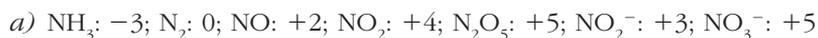
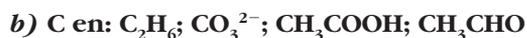


a) Sí es una reacción redox: el oxidante es el ácido sulfúrico, y el reductor, el cinc.

b) No es una reacción redox, porque ningún elemento cambia su número de oxidación.

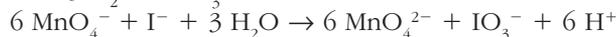
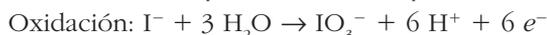
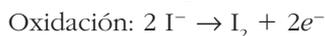
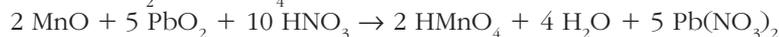
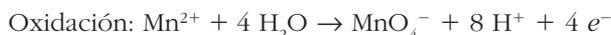
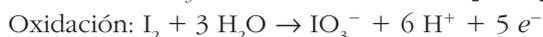
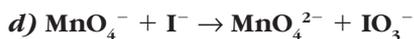
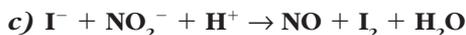
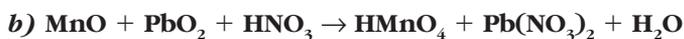
c) Sí es un proceso redox. El oxidante es el flúor, y el reductor, el sodio.

4. Asigna el número de oxidación con el que actúa el N o el C en cada especie química:

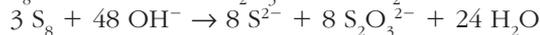
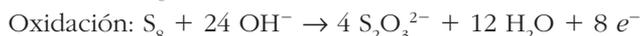
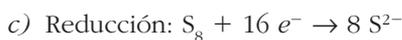
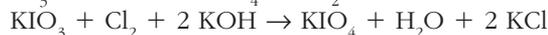
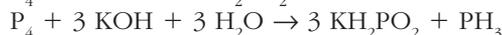
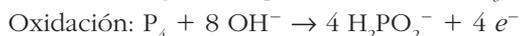
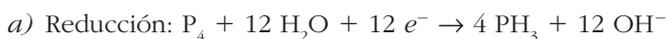
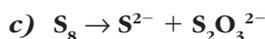


## Estequiometría de los procesos redox

### 5. Ajusta las siguientes reacciones redox en medio ácido:

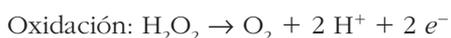
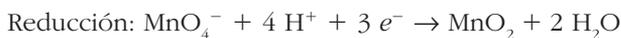


### 6. Ajusta las siguientes reacciones redox en medio básico:



### 7. En medio ácido sulfúrico, el ion permanganato oxida al peróxido de hidrógeno y se reduce a ion manganeso (II). Calcula las masas equivalentes de ambos reactivos.

Las semirreacciones redox son:



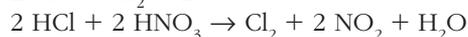
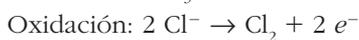
La masa equivalente de cada reactivo es igual a su masa molecular dividida por el número de electrones transferidos:

$$Eq \text{ de } \text{MnO}_4^- = \frac{54,938}{3} = 18,313 \text{ g} \quad ; \quad Eq \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{34}{2} = 17 \text{ g}$$

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

**a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.**

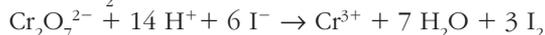
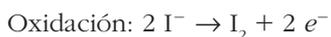
**b) Determina el volumen de cloro así obtenido, medido en condiciones normales, cuando se hacen reaccionar 100 mL de ácido clorhídrico 0,5 M con ácido nítrico en exceso, si el rendimiento de la reacción es del 70%.**



b) 100 mL de disolución 0,5 M de HCl contienen 0,05 moles de HCl, que producirán 0,025 moles de cloro si la reacción tuviese un rendimiento del 100%.

Como es del 70%, se obtienen 0,0175 moles de cloro que, en condiciones normales, ocuparán  $0,0175 \times 22,4 \text{ L} = 0,392$  litros.

**9. El dicromato de potasio, en medio ácido, oxida a los iones yoduro a yodo, reduciéndose a sal de cromo (III). A partir de la ecuación iónica ajustada, calcula la masa de yodo obtenida a partir de la reacción de 100 mL de dicromato de potasio 0,1 M con la cantidad suficiente de yoduro de potasio.**

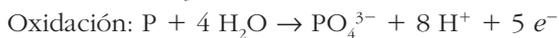


100 mL de dicromato 0,1 M contienen 0,01 moles de dicromato, que reaccionarán produciendo 0,03 moles de yodo, es decir,  $0,03 \times 126,9 = 3,81$  g de yodo.

**10. Calcula la pureza de una muestra de fósforo, sabiendo que se necesitaron 43 mL de  $\text{HNO}_3$  1,5 M para oxidar 1,5 g de dicha muestra, según la reacción:**



La reacción no está ajustada. Vamos a hacerlo:



43 mL de disolución de ácido nítrico 1,5 M contienen 0,0645 moles de ácido nítrico, que reaccionan con 3/5 de esa cantidad, es decir, con 0,0387 moles de fósforo.

0,0387 moles de fósforo pesan  $0,0387 \times 30,97 \text{ g} = 1,199$  g de fósforo.

Por tanto, la pureza de la muestra será de  $\% = \frac{1,199}{1,5} \cdot 100 = 79,9 \%$

## Celdas electroquímicas

### 11. Dada la celda:



**a) Indica el electrodo que actúa como ánodo, el que actúa como cátodo, así como el sentido en el que circulan los electrones.**

**b) Escribe las dos semirreacciones que tienen lugar y calcula el potencial estándar de la celda así formada.**

a) El ánodo, electrodo donde ocurre la oxidación, es el par  $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}$ .

El cátodo, donde ocurre la reducción, es el par  $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ .

Los electrones circulan por el circuito desde el ánodo hasta el cátodo.

b) Las dos semirreacciones son:

Reducción:  $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$ ,  $E^\circ = +0,80 \text{ V}$

Oxidación:  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 e^-$ ,  $E^\circ = +0,14 \text{ V}$

El potencial estándar de la pila es:  $E^\circ = +0,94 \text{ V}$

**12. Se construye una pila sumergiendo una varilla de Fe en una disolución 1 M de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y una varilla de Cu en una disolución 1 M de iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Las dos semiceldas se separan mediante un puente salino que contiene KCl.**

**a) Escribe las semirreacciones que tienen lugar, indicando qué electrodo actúa como ánodo, cuál como cátodo, y la función que tiene el puente salino.**

**b) Calcula el potencial de la pila así formada.**

**c) Escribe cómo representarías esta pila.**

a) El potencial estándar de reducción del par  $\text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$  es  $-0,44 \text{ V}$ .

El potencial estándar de reducción del par  $\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$  es  $+0,34 \text{ V}$ .

Por tanto, la reacción espontánea será la de oxidación del hierro y la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$ :

Oxidación (ánodo):  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$

Reducción (cátodo):  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$

El hierro metálico del ánodo se oxida, aportando cationes hierro (II) a la disolución y electrones, que circulan por el circuito hacia el cátodo. Los aniones cloruro del puente salino compensan el exceso de carga positiva que aparece en la disolución.

En el cátodo, los electrones que provienen del ánodo más los cationes cobre (II) se reducen, depositándose cobre metálico en él. El defecto de carga positiva que se produce es compensado por los cationes potasio del puente salino.

El puente salino sirve, por tanto, para compensar cargas y cerrar el circuito eléctrico.

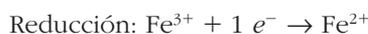
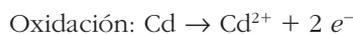
b) El potencial estándar de la pila será:

$$E^\circ = -(-0,44) + 0,34 = 0,78 \text{ V}$$

c) La representación de la pila es:  $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

**13. ¿Cuáles son las reacciones iónicas y el potencial estándar de la celda compuesta por los pares  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ?**

La reacción espontánea es la siguiente:



El potencial estándar de la pila es:  $E^{\circ} = -(-0,40) + 0,77 = 1,17 \text{ V}$

**14. A la vista de los datos de la tabla 1, justifica la validez de las siguientes afirmaciones:**

**a) El Cu reduce al ion  $\text{Ag}^{+}$ .**

**b) El polo negativo de una pila formada por ambos electrodos sería el electrodo de Ag.**

**c) De todas las especies presentes, el ion  $\text{Ag}^{+}$  es el oxidante más fuerte.**

a) Verdadero. El cobre está por encima de la plata en la tabla:

$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ . La reacción espontánea será la oxidación del cobre y la reducción del catión plata.

b) Falso. El polo negativo (ánodo) es donde ocurre la oxidación: el cobre.

c) Verdadero. El potencial de reducción más alto (y, por tanto, la mayor capacidad oxidante) corresponde al par  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$ .

**15. Dados los potenciales estándar de reducción de las semiceldas  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ,  $\text{Li}^{+}/\text{Li}$ ,  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  y  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Indica:**

**a)Cuál (o cuáles) de estos metales se oxidarán más fácilmente que el Fe.**

**b) Qué dos electrodos de los señalados formarán la pila de mayor *fem*, señalando el que actuaría como cátodo.**

Los potenciales mencionados son:

$$E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Li}^{+}/\text{Li}) = -3,05 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,61 \text{ V}$$

a) Los metales que se oxidan con más facilidad que el hierro son los que tienen un  $E^{\circ}$  menor que el del hierro, es decir, magnesio, litio y aluminio.

b) La pila de mayor *fem* será la formada por el litio (ánodo), que se oxida, y el cerio (IV) (cátodo), que se reduce. El potencial de esta pila será:

$$E^{\circ} = -(-3,05) + 1,61 = 4,66 \text{ V}$$

**16. Halla el potencial de reducción de un electrodo de Zn (s) en una disolución 0,1 M de ZnSO<sub>4</sub> (l).**

El potencial, en esas condiciones, se calcula de la siguiente forma:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,1}{1} = -0,7304 \text{ V}$$

**Espontaneidad de las reacciones redox**

**17. Predice cuáles de las siguientes reacciones en disolución acuosa ocurrirán espontáneamente:**



a) El potencial de esa pila sería  $E^\circ = -2,87 + 0,40 = -2,47$ . No es espontánea.

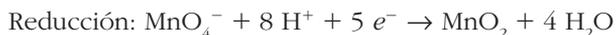
b) El potencial de esa pila sería  $E^\circ = 0,34 + 0,44 = 0,78$ . Sí es espontánea.

**18. Deduce razonadamente y escribiendo la reacción ajustada si:**

**a) El hierro en su estado elemental puede ser oxidado a hierro (II) con iones MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.**

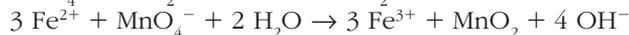
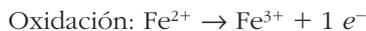
**b) Si el Fe<sup>2+</sup> puede ser oxidado a Fe<sup>3+</sup> con iones MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> en medio básico.**

a) Las semirreacciones son:



El potencial de esta pila es  $E^\circ = 0,44 + 1,51 = 1,95$  V. Es una reacción espontánea.

b) En este caso, las semirreacciones serían:



El potencial de esta pila sería  $E^\circ = -0,77 + 0,59 = -0,18$ . No sería espontánea.

**19. Justifica por qué:**

**a) Los iones Fe<sup>3+</sup> y Sn<sup>2+</sup> no pueden coexistir en la misma disolución.**

**b) No se puede introducir una cucharilla de cobre en una disolución de nitrato de plata.**

a) Los potenciales estándar de reducción del hierro (III) y del estaño (IV) son, respectivamente, +0,77 y +0,13. Por tanto, el potencial estándar de una pila en la que el hierro (III) se reduce y el estaño (II) se oxida es de  $0,77 - 0,13 = 0,64$  V. Se produciría espontáneamente la reacción: no pueden coexistir.

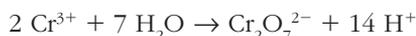
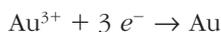
b) Los potenciales estándar de reducción del cobre y de la plata son, respectivamente, +0,34 y +0,80. Por tanto, se produciría espontáneamente la oxidación del cobre y la reducción del catión plata, con un potencial  $E^\circ = -0,34 + 0,80 = 0,46$  V.

**20. Se mezclan en un vaso, A, volúmenes iguales de una disolución que contiene iones  $\text{Au}^{3+}$  y otra que contiene iones  $\text{Cr}^{3+}$ . En otro vaso, B, se mezclan volúmenes iguales de una disolución que contiene  $\text{Au}^{3+}$  y otra que contiene  $\text{Ag}^+$ . Razona si en alguno de los dos vasos se producirá reacción y, en caso afirmativo, escribe e indica las especies oxidante y reductora.**

a) El potencial estándar de reducción del par  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  es +1,50 V.

El potencial estándar de reducción del par  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  es +1,33 V.

La reacción de reducción del catión oro (III) (oxidante) y oxidación del catión cromo (III) (reductor) es espontánea:



b) En el caso B, los dos iones son la forma más oxidada de su especie: es imposible ninguna reacción de oxidación-reducción.

**21. Se desea determinar la composición de una muestra de latón (aleación de Zn y Cu). Para ello se toman 0,4 g de muestra, que se hacen reaccionar con HCl 0,1 M, necesitándose 40 mL de ácido hasta completar la reacción. Calcula el porcentaje de Zn y Cu en el latón.**

La reacción que se produce es:  $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

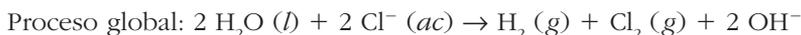
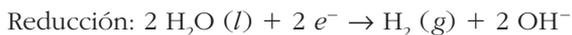
Los 40 mL de ácido clorhídrico 0,1 M contienen 0,004 moles. Por tanto, en la muestra había 0,002 moles de cinc, que pesan  $0,002 \times 65,38 \text{ g} = 0,13076 \text{ g}$  de cinc. Esto supone un 32,69% del peso del latón.

La cantidad de cobre será de  $0,4 - 0,13076 \text{ g} = 0,26924 \text{ g}$ , un 67,31%

## Electrólisis

**22. ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 720 mmHg y 20 °C, se obtiene en la electrólisis completa de una disolución acuosa 0,1 M de NaCl?**

La electrólisis del cloruro de sodio sucede por dos semirreacciones:



En 1 L de la disolución 0,1 M de NaCl hay 0,1 moles de esta sal. Así, se producirán 0,05 moles de hidrógeno que, en las condiciones descritas, ocuparán un volumen de:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{0,05 \times 0,082 \times 293,15}{\frac{720}{760}} = 1,27 \text{ L}$$

**23. ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para depositar en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de AuCl<sub>3</sub>?**

Para depositar 1 mol de oro a partir del catión oro (III), hacen falta 3 faraday.

Para depositar 0,1 moles, harán falta 0,3 F = 28 941 C.

**24. Una corriente de 5,00 A que circula durante 30 minutos, deposita 3,048 de cinc en el cátodo. Calcula la masa equivalente del cinc.**

$$q = I \cdot t = 5 \text{ A} \times (30 \times 60) \text{ s} = 9000 \text{ C}$$

Para depositar un equivalente, hace falta 1 F = 96 470 C.

Para depositar 3,048 g de cinc, han hecho falta 9000 C.

Por tanto, la masa equivalente del cinc será:

$$\frac{3,048 \times 96\,470}{9\,000} = 32,67 \text{ g}$$

**25. La misma cantidad de electricidad que libera 0,6474 g de plata, deposita en el cátodo de una cuba electrolítica que contiene una sal de oro, 0,3942 g de este metal. Determina el estado de oxidación del oro en dicha sal.**

$$0,6474 \text{ g de plata son } \frac{0,6474}{M_{\text{Ag}}} = \frac{0,6474}{107,8682} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Ag.}$$

$$0,3942 \text{ g de oro son } \frac{0,3942}{M_{\text{Au}}} = \frac{0,3942}{196,9665} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Au.}$$

Como la reacción de la plata es de reducción del catión Ag<sup>+</sup> a plata metálica, Ag, si esa electricidad ha servido para transformar un número de moles de oro 1/3 menor, es que el estado de oxidación del oro era +3.

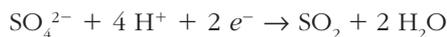
**26. Se conectan en serie dos cubas electrolíticas que contienen CuSO<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, respectivamente, por las que ha circulado una corriente de 0,5 A durante 1,5 horas.**

**a) Escribe las reacciones que se producen en el cátodo de ambas cubas.**

**b) Calcula la masa de producto que se ha depositado en dicho electrodo.**

a) En el cátodo de la primera cuba ocurre la reducción del cobre:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$

En el cátodo de la segunda cuba ocurre la reducción del sulfato:



b) La cantidad de electricidad generada es:

$$0,5 \text{ A} \times (1,5 \times 3600) \text{ s} = 2700 \text{ C}$$

$$\text{Por tanto, se depositan } \frac{2700 \times 63,546}{2 \times 96\,470} = 0,889 \text{ g de Cu en la primera cuba,}$$

$$\text{y } \frac{2700 \times 64,06}{2 \times 96\,470} = 0,889 \text{ g de SO}_2 \text{ en la segunda cuba.}$$

- 27. Se desea platear electrolíticamente una superficie metálica de 10 cm<sup>2</sup> hasta alcanzar un recubrimiento de 0,74 mm de espesor. Para ello se dispone de una corriente de 0,75 A. Calcula el tiempo que ha de estar circulando la corriente.**

La densidad de la plata es 10,5 g/cm<sup>3</sup>.

El volumen que se quiere platear es  $V = 10 \text{ cm}^2 \times 0,074 \text{ cm} = 0,74 \text{ cm}^3$ , lo que supone  $0,74 \times 10,5 = 7,77 \text{ g}$  de plata; es decir  $\frac{7,77 \text{ g}}{107,91 \text{ g/mol}} = 7,2 \times 10^{-2} \text{ moles}$ .

Para depositar un mol hacen falta 96470 C, luego para depositar  $7,2 \times 10^{-2}$  moles, hacen falta  $(0,75 \text{ A} \cdot x \text{ segundos}) \text{ C}$ .

Por tanto,  $x = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} \times 96470}{0,75} = 9287,04 \text{ segundos}$  o 2,57 horas.

- 28. Para platear una pulsera colocada como cátodo, se hace pasar durante 1 hora una corriente de 0,6 A a través de un litro de una disolución acuosa 1,0 M de nitrato de plata. Calcula:**

**a) La masa de plata depositada en la pulsera.**

**b) La concentración de ion Ag<sup>+</sup> que quedará al final en la disolución.**

a) La cantidad de electricidad que circula es:  $q = I \cdot t = 0,6 \cdot 3600 = 2160 \text{ C}$

La masa de plata depositada será:

$$\frac{2160 \times 107,8682}{96470} = 2,4152 \text{ g de Ag}$$

b) Si hemos perdido  $\frac{2,4152 \text{ g Ag}}{107,8682 \text{ g/mol}} = 2,239 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$  de Ag, y la disolución tenía 1 mol, queda una disolución de concentración 0,9776 M, ya que:

$$\frac{1 - 2,239 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,9776 \text{ mol/L}$$