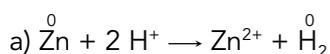
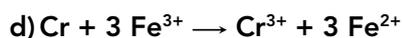
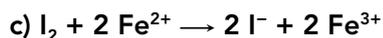
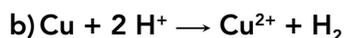
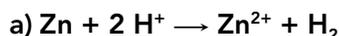


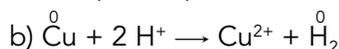
1 Reacciones de oxidación-reducción

Página 224

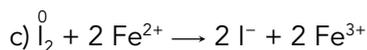
1 Dadas las siguientes reacciones redox, señala el agente oxidante y el agente reductor:



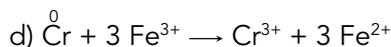
El agente oxidante es la especie que se reduce, por tanto, es el H^+ . El agente reductor es la especie que se oxida, por tanto, es el Zn.



En este caso, el agente oxidante es también el H^+ y el agente reductor es el Cu.

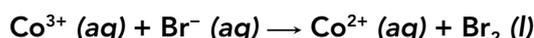


El agente oxidante es la especie que se reduce, por tanto, es el I_2 . El agente reductor es el Fe^{2+} .



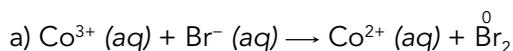
En este caso, el agente oxidante es el Fe^{3+} y el agente reductor es el Cr.

2 Dada la reacción química:



a) Justifica si se trata de una reacción de oxidación-reducción.

b) ¿Qué especie se oxida? ¿Cuál se reduce? ¿Cuáles son el oxidante y el reductor?



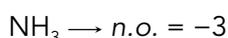
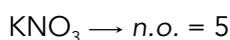
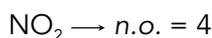
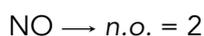
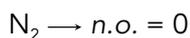
Observamos que el Co^{3+} se reduce a Co^{2+} y el ion bromuro Br^- se oxida a Br_2 . Por tanto, es una reacción de oxidación-reducción.

b) La especie que se oxida es el ion bromuro Br^- , y por lo tanto, es el reductor. La especie que se reduce es el ion Co^{3+} , y por lo tanto, es el oxidante.

2 Número de oxidación

Página 226

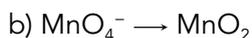
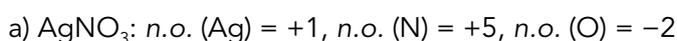
1 Indica el número de oxidación del nitrógeno en cada uno de los siguientes compuestos: N_2 , NO, NO_2 , KNO_3 , NH_3 . Justifica cuál de ellos tiene el mayor carácter oxidante.



El más oxidante será aquel en el que el nitrógeno tenga mayor número de oxidación: el nitrato de potasio, KNO_3 .

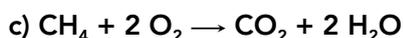
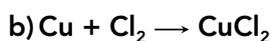
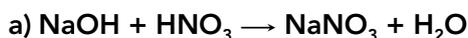
2 a) Indica el número de oxidación de todos los átomos de los compuestos AgNO_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

b) Indica el número de electrones transferidos en la semirreacción: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$. ¿Se trata de una oxidación o de una reducción?

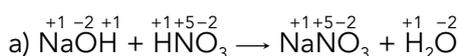


En el ion permanganato MnO_4^- , el manganeso actúa con número de oxidación +7 y en el dióxido de manganeso, el manganeso actúa con número de oxidación +4. Por tanto, se ha producido una reducción y el número de electrones que se han transferido, es tres.

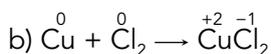
3 Dadas las siguientes reacciones:



Responde: a) Justifica si todas son de oxidación-reducción, b) identifica el agente oxidante y el reductor donde proceda.

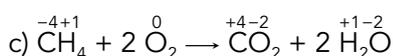


En esta reacción no hay ninguna variación en los números de oxidación de los diferentes átomos. No es una reacción de oxidación-reducción.



En esta reacción el átomo de cobre cambia su número de oxidación, pasa de tener un $n.o. = 0$ en el cobre metálico a tener $n.o. = +2$ en el CuCl_2 . Igualmente, el átomo de cloro pasa de tener un $n.o. = 0$ en el cloro gaseoso Cl_2 a tener un $n.o. = -1$ en el CuCl_2 .

El agente oxidante es el Cl_2 ya que se reduce (disminuye su número de oxidación). El agente reductor será, por tanto, el cobre metálico, Cu .



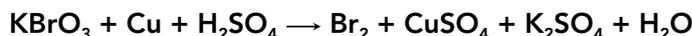
En esta reacción química, el átomo de carbono C tiene $n.o. = -4$ en el metano y pasa a tener $n.o. = +4$ en el CO_2 . Por otro lado, el átomo de oxígeno pasa de $n.o. = 0$ en el O_2 a $n.o. = -2$ en el CO_2 y en el H_2O .

El agente oxidante es el O_2 ya que se reduce (disminuye su número de oxidación) y el agente reductor es el CH_4 puesto que se oxida (aumenta su número de oxidación).

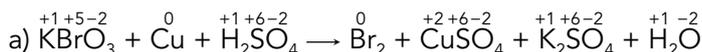
3 Ajuste redox por el método del ion-electrón

Página 228

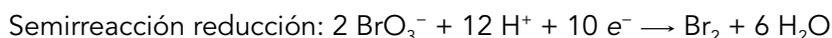
1 Dada la siguiente ecuación:



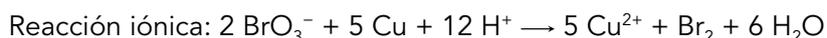
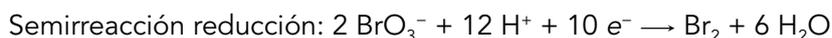
a) Escribe y ajusta la reacción redox correspondiente, b) indica las sustancias que se oxidan y las que se reducen en la ecuación.



Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación en su forma iónica ajustando el número de átomos:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:

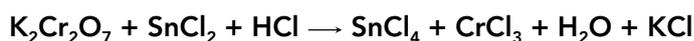


Para obtener la reacción molecular, tenemos en cuenta la presencia de iones espectadores K^+ y SO_4^{2-} , y agrupamos aniones y cationes. Nos queda:

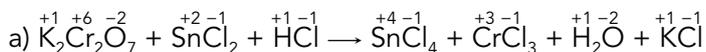


b) En la reacción redox observamos que el cobre metálico se oxida y será la especie reductora, mientras que la especie oxidante será el trióxidobromato de potasio (se reduce).

2 Ajusta por el método del ion-electrón la siguiente reacción:



a) ¿Cuál es la especie oxidante y cuál la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce? b) Ajusta la reacción iónica y la reacción global.



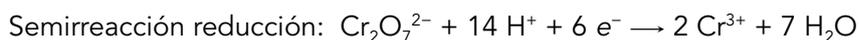
El átomo de cromo pasa de tener un número de oxidación igual a +6 en el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a tener un número de oxidación igual a +3 en el CrCl_3 , por tanto se reduce. La especie oxidante será en consecuencia el ion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Por otro lado, el átomo de estaño pasa de tener un número de oxidación igual a +2 en el SnCl_2 a tener un número de oxidación igual a +4 en el SnCl_4 , por tanto, se oxida. La especie reductora será en consecuencia el ion Sn^{2+} .

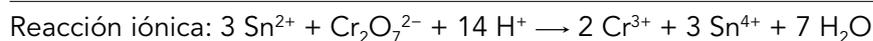
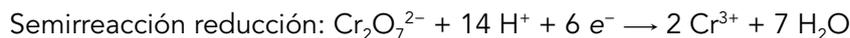
La especie que se oxida es el Sn^{2+} y es el reductor.

La especie que se reduce es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y es el oxidante.

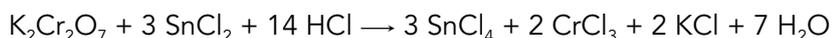
b) Escribimos las semirreacciones de oxidación y reducción y ajustamos los átomos de las especies químicas:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



Para obtener la reacción molecular, tenemos en cuenta la presencia de iones espectadores K^+ y Cl^- , agrupamos aniones y cationes y ajustamos por tanteo. Así, nos queda:

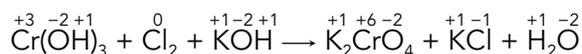


- 3 El hidróxido de cromo (III) es oxidado por el cloro gaseoso (Cl_2) en presencia de hidróxido de potasio, obteniéndose cromato de potasio, cloruro de potasio y agua como productos de la reacción. Ajusta las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.**

La ecuación química que corresponde a esta reacción viene dada por:



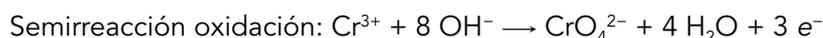
En primer lugar, establecemos los números de oxidación de cada elemento en la reacción:



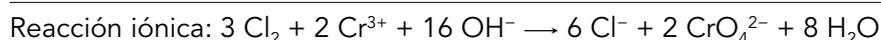
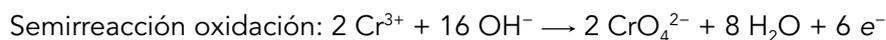
El átomo de cloro pasa de tener un número de oxidación igual a 0 en el Cl_2 a un número de oxidación igual a -1 en el ion cloruro Cl^- . El cloro gaseoso Cl_2 se reduce, por tanto, es la especie química oxidante.

El átomo de cromo pasa de tener un número de oxidación igual a $+3$ en el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a un número de oxidación $+6$ en el K_2CrO_4 . El cromo se oxida, por tanto, la especie química reductora es el $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

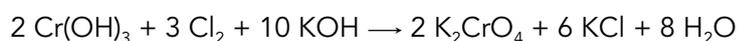
Ajustamos el número de átomos en cada lado de las semirreacciones:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



Para obtener la reacción molecular, agrupamos aniones y cationes:



4 Estequiometría de las reacciones redox

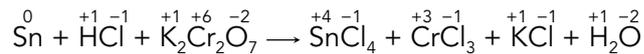
Página 229

- 1 El dicromato de potasio reacciona, en medio ácido, con estaño según la siguiente reacción:**



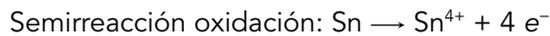
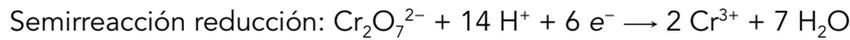
- a) Ajusta la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón, b) determina las masas de CrCl_3 y SnCl_4 obtenidas a partir de 15 g de Sn puro y 45 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, c) determina la riqueza de una aleación de estaño si 1 g de esta necesita 25 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1M para reaccionar completamente. Datos: Cr = 52 u, Cl = 35,5 u, Sn = 118,7 u, K = 39,1 u, O = 16u, H = 1u.

a) Determinamos el número de oxidación de cada uno de los átomos en la ecuación química:

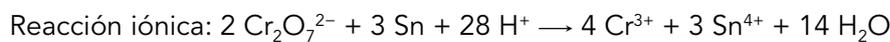
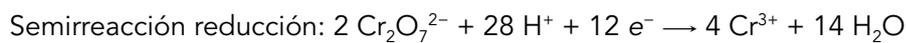


En esta reacción redox, el átomo de estaño se oxida, pasa de tener un número de oxidación igual a 0 a tener un número de oxidación igual a +4. Por otro lado, el cromo se reduce, pasa de tener un número de oxidación igual a +6 a un número de oxidación igual a +3.

Las semirreacciones de reducción y oxidación vienen dadas en la forma:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



Ajustando aniones y cationes obtenemos la reacción en forma molecular:



b) En primer lugar debemos determinar cuál es el reactivo limitante. Utilizando las masas molares del Sn y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, determinamos el número de moles presentes.

$$n_{\text{Sn}} = \frac{15 \text{ g}}{118,7 \text{ g/mol}} = 0,126 \text{ mol}; \quad n_{\text{dicromato}} = \frac{45 \text{ g}}{294,2 \text{ g/mol}} = 0,153 \text{ mol}$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, podemos determinar que el estaño es el reactivo limitante:

$$\frac{3 \text{ mol Sn}}{2 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,126 \text{ mol Sn}}{n_{\text{dicromato}}} \Rightarrow n_{\text{dicromato}} = 0,084 \text{ mol}$$

A partir de este resultado, determinamos las masas de CrCl_3 y SnCl_4 obtenidas:

$$\frac{3 \text{ mol Sn}}{4 \text{ mol CrCl}_3} = \frac{0,126 \text{ mol Sn}}{n_{\text{CrCl}_3}} \Rightarrow n_{\text{CrCl}_3} = 0,168 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CrCl}_3} = 0,168 \text{ mol} \cdot 158,5 \text{ g/mol} = 26,63 \text{ g CrCl}_3$$

$$\frac{3 \text{ mol Sn}}{3 \text{ mol SnCl}_4} = \frac{0,126 \text{ mol Sn}}{n_{\text{SnCl}_4}} \Rightarrow n_{\text{SnCl}_4} = 0,126 \text{ mol}$$

$$m_{\text{SnCl}_4} = 0,126 \text{ mol} \cdot 260,7 \text{ g/mol} = 32,85 \text{ g SnCl}_4$$

c) Determinamos la cantidad utilizada de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$n_{\text{dicromato}} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, determinamos el número de moles de estaño.

$$\frac{3 \text{ mol Sn}}{2 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{n_{\text{Sn}}}{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \Rightarrow n_{\text{Sn}} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masa del estaño puro presente en la muestra es :

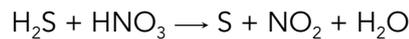
$$m_{\text{Sn}} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 118,7 \text{ g/mol} = 0,445 \text{ g Sn puro}$$

A partir de este dato, establecemos la riqueza en estaño de la aleación:

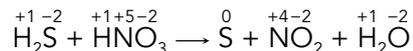
$$\% = \frac{0,445 \text{ g}}{1 \text{ g}} \cdot 100 = 44,5 \%$$

- 2 Al mezclar sulfuro de hidrógeno con ácido nítrico se forma azufre, dióxido de nitrógeno y agua: a) formula las semirreacciones de oxidación y reducción, b) formula la reacción molecular global indicando las especies oxidante y reductora, c) ¿cuántos gramos de azufre se obtendrán a partir de 24 cm³ de ácido nítrico comercial de 65% en masa y densidad 1,39 g/cm³?, d) calcula el volumen de dióxido de nitrógeno que se obtiene medido a 700 mmHg y 25°C. Datos: R = 0,082 atm · L/(mol · K). Masas atómicas: H = 1 u, N = 14 u, O = 16 u, S = 32 u.

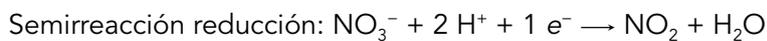
a) La reacción química sin ajustar viene dada en la forma:



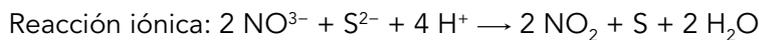
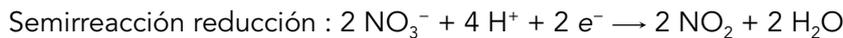
Establecemos los números de oxidación de cada una de los átomos presentes en la reacción química:



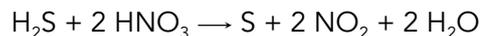
Observamos que el azufre se oxida y el nitrógeno se reduce:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



b) A partir de la reacción iónica agrupando aniones y cationes, obtenemos la reacción molecular global ajustada:



c) Calculamos la masa del ácido nítrico comercial presente en la disolución:

$$m_{\text{HNO}_3 \text{ comercial}} = 1,39 \text{ g/cm}^3 \cdot 24 \text{ cm}^3 = 33,36 \text{ g HNO}_3 \text{ comercial}$$

A partir de este dato y teniendo en cuenta el porcentaje en masa, calculamos la masa de ácido nítrico puro:

$$65\% = \frac{m_{\text{HNO}_3 \text{ puro}}}{33,36 \text{ g}} \cdot 100 \Rightarrow m_{\text{HNO}_3 \text{ puro}} = 21,68 \text{ g HNO}_3 \text{ puro}$$

Determinamos el número de moles de ácido nítrico:

$$n_{\text{HNO}_3 \text{ puro}} = \frac{21,68 \text{ g}}{63 \text{ g/mol}} = 0,34 \text{ mol HNO}_3$$

Utilizando la estequiometría de la reacción molecular ajustada obtenemos el número de moles de azufre que se forman, y a partir de ellos, la masa de azufre:

$$\frac{2 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol S}} = \frac{0,34 \text{ mol HNO}_3}{n_{\text{S}}} \Rightarrow n_{\text{S}} = 0,17 \text{ mol S}; \text{ y } m_{\text{S}} = 0,17 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} = 5,44 \text{ g S}$$

d) Primero, calculamos el número de moles de NO₂ que se desprenderán en el proceso:

$$\frac{2 \text{ mol HNO}_3}{2 \text{ mol NO}_2} = \frac{0,34 \text{ mol HNO}_3}{n_{\text{NO}_2}} \Rightarrow n_{\text{NO}_2} = 0,34 \text{ mol NO}_2$$

Utilizando la ecuación de estado de los gases ideales obtenemos el volumen de NO₂:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow 0,92 \text{ atm} \cdot V_{\text{NO}_2} = 0,34 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 9,03 \text{ L}$$

5 Celdas electroquímicas

Página 231

1 Explica qué es un puente salino y qué función tiene en una celda electroquímica.

Es un tubo de vidrio en forma de U lleno de un gel de un electrolito que no influya en la reacción de la celda. Los extremos del tubo en U se tapan con discos porosos, lo que permite una libre difusión de los iones, minimizando, a la vez, la mezcla de las disoluciones interior y exterior del puente.

Las funciones del puente salino:

- 1) Permite el contacto eléctrico entre las dos disoluciones de las semiceldas (permite el flujo de iones).
- 2) Mantiene la neutralidad eléctrica en cada semicelda.
- 3) Evita que se mezclen las dos disoluciones.

2 A partir de la representación $\text{Cu (s)} | \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) || \text{Ag}^+ (1\text{M}) | \text{Ag (s)}$, indica las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como el sentido del movimiento de los electrones y de los iones presentes.

Cátodo (+): Semirreacción reducción : $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$

Ánodo (-): Semirreacción oxidación: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Reacción iónica: $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$

Los electrones van de la sustancia que oxida (Cu) a la que se reduce (Ag^+) a través de un circuito eléctrico externo. Los electrones circulan del electrodo negativo al positivo.

A medida que transcurre la reacción, el electrodo de cobre se va disolviendo (la lámina de Cu disminuye su masa) y los iones Ag^+ se depositan sobre el electrodo de plata como plata metálica (la lámina de Ag aumenta su masa). La disolución de Cu^{2+} se vuelve más concentrada y la disolución de Ag^+ más diluida.

6 Potenciales de electrodo y potencial de una celda

Página 232

1 Explica el concepto de electrodo de referencia.

Cuando un electrodo se coloca en contacto con un electrolito, se crea entre ambos una diferencia de potencial. Esta diferencia no puede ser medida de manera absoluta, por lo tanto, se mide en comparación con un electrodo especial, un electrodo patrón, que es el electrodo de referencia.

Como electrodo de referencia al que se le asigna el valor cero se ha elegido el electrodo de hidrógeno, formado por un electrodo de platino sumergido en una disolución que contiene iones H_3O^+ en concentración 1M, donde se burbujea H_2 gas a una presión de 1 atm.



2 Para (Pt) | H₂ (1 atm) | H⁺ (1M) | Cu²⁺ (1M) | Cu: a) Escribe las semirreacciones electrónicas y la reacción global de la pila, b) calcula su potencial global. Dato: E° (Cu²⁺/Cu) = 0,34 V.

a) Cátodo (+): Semirreacción reducción: Cu²⁺ + 2 e⁻ → Cu

Ánodo (-): Semirreacción oxidación: H₂ → 2 H⁺ + 2 e⁻

Reacción global: Cu²⁺ (aq) + H₂ (g) → Cu (s) + 2 H⁺ (aq)

b) Calculamos el potencial global de la pila:

Semirreacción reducción: Cu²⁺ + 2 e⁻ → Cu E₁^o = + 0,34 V

Semirreacción oxidación: H₂ → 2 H⁺ + 2 e⁻ E₂^o = + 0,00 V

Reacción global: Cu²⁺ (aq) + H₂ (g) → Cu (s) + 2 H⁺ (aq)

El potencial global de la pila viene dado por: E_{pila} = 0,34 V + 0,00 V = + 0,34 V

3 Discute, justificando tu respuesta, si el electrodo de Fe³⁺/Fe²⁺ en condiciones normales se oxidará o se reducirá espontáneamente frente al electrodo normal de hidrógeno. Dato: E° (Fe³⁺/Fe²⁺) = 0,77 V.

Como E° (Fe³⁺/Fe²⁺) > E° (H₂/H⁺), el proceso espontáneo será:

Semirreacción reducción: 2 Fe³⁺ + 2 e⁻ → 2 Fe²⁺ E₁^o = +0,77 V

Semirreacción oxidación: H₂ → 2 H⁺ + 2 e⁻ E₂^o = +0,00 V

Reacción global: 2 Fe³⁺ + H₂ → 2 Fe²⁺ + 2 H⁺ E° = + 0,77 V

Por tanto, el electrodo de Fe³⁺/Fe²⁺ en condiciones normales se reducirá espontáneamente frente al electrodo normal de hidrógeno.

Página 234

4 Deduce razonadamente por qué el hierro (II) puede ser oxidado en medio ácido a hierro (III) por el ion nitrato y, sin embargo, este mismo ion no puede oxidar el oro en su estado elemental a oro (III). Justifica la respuesta desde el punto de vista electroquímico y escribe las reacciones correspondientes. Datos: E° (NO₃⁻/NO) = 0,96 V, E° (Fe³⁺/Fe²⁺) = 0,77 V, E° (Au³⁺/Au) = 1,50 V.

Como E° (Fe³⁺/Fe²⁺) < E° (NO₃⁻/NO), el ion nitrato es capaz de oxidar al ion Fe²⁺. Por otro lado como E° (NO₃⁻/NO) < E° (Au³⁺/Au), el ion nitrato no puede oxidar al oro en su estado elemental a oro (III).

a) Escribimos las semirreacciones que tienen lugar en el primer proceso:

Semirreacción reducción: NO₃⁻ + 4 H⁺ + 3 e⁻ → NO + 2 H₂O

Semirreacción oxidación: Fe²⁺ → Fe³⁺ + 1 e⁻

Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:

Semirreacción reducción: NO₃⁻ + 4 H⁺ + 3 e⁻ → NO + 2 H₂O E₁^o = + 0,96 V

Semirreacción oxidación: 3 Fe²⁺ → 3 Fe³⁺ + 3 e⁻ E₂^o = -0,77 V

Reacción iónica: NO₃⁻ + 3 Fe²⁺ + 4 H⁺ → 3 Fe³⁺ + NO + 2 H₂O E° = + 0,19 V

En este caso, el potencial estándar del proceso es +0,19 V; es un proceso espontáneo.

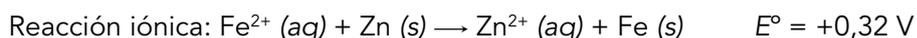
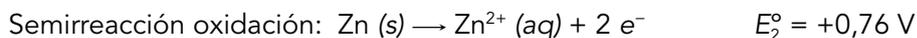
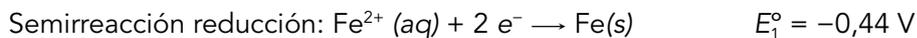
b) En el segundo caso, el proceso no es espontáneo porque el potencial estándar del proceso es negativo.

E° = E° (NO₃⁻/NO) + E° (Au/ Au³⁺) = 0,96 V - 1,50 V = -0,54 V

- 5** Indica razonadamente lo que ocurrirá si a una disolución de FeSO_4 le añadimos: a) trocitos de cinc, b) limaduras de cobre. Datos: $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

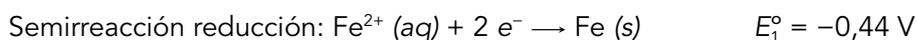
En la disolución acuosa de FeSO_4 tenemos iones sulfato, SO_4^{2-} , e iones Fe^{2+} .

- a) Tenemos $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, por tanto, los iones Fe^{2+} se reducen a Fe metálico y el Zn se oxida a iones Zn^{2+} .



Como $E^\circ > 0$, la reacción química es espontánea. Se deposita hierro metálico y el cinc se disuelve.

- b) Tenemos $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, por tanto:

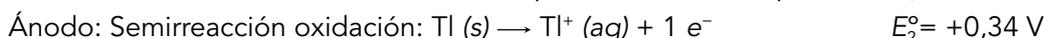
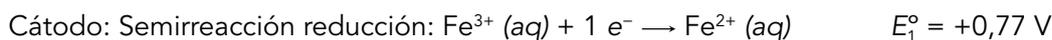


Por tanto, al añadir limaduras de cobre a la disolución de FeSO_4 , no tiene lugar ninguna reacción química.

- 6** Una pila consta de una semicelda que contiene una barra de platino sumergida en una disolución 1M de Fe^{2+} y 1M de Fe^{3+} . La otra semicelda consiste en un electrodo de talio sumergido en una disolución 1 M de ion talio (I): a) Escribe las semirreacciones en el cátodo y en el ánodo, y la reacción global, b) calcula el potencial estándar de la pila. Datos: $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0,34 \text{ V}$.

El electrodo de platino es inerte, su función es permitir el intercambio de electrones. El electrodo de talio en cambio participa en el proceso químico además de permitir la circulación de electrones.

- a) Al comparar los potenciales de reducción, podemos determinar que el ion Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} mientras que el talio se oxida a Tl^+ .



- b) El potencial estándar de la pila es:

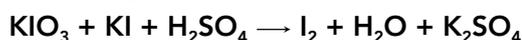
$$E^\circ = E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + E^\circ (\text{Tl}/\text{Tl}^+) = 0,77 \text{ V} + 0,34 \text{ V} = +1,11 \text{ V}$$

Como $E^\circ > 0$, el proceso es espontáneo.

7 Espontaneidad de las reacciones redox

Página 235

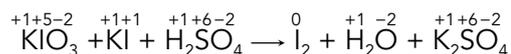
- 1** a) Ajusta la siguiente reacción según el método del ion-electrón en medio ácido:



- b) Deduce si la citada reacción será espontánea en condiciones estándar y cuál será la especie reductora.

Datos: $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,52 \text{ V}$, $E^\circ (\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,2 \text{ V}$.

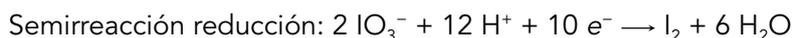
a) Determinamos los números de oxidación en la reacción química:



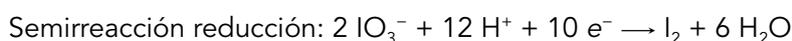
El átomo de yodo pasa de tener un número de oxidación igual a +5 en el KIO_3 a un número de oxidación igual a 0 en el I_2 . Por tanto la especie oxidante es el KIO_3 .

El átomo de yodo pasa de tener un número de oxidación igual a -1 en el KI a un número de oxidación igual a 0 en el I_2 . Por tanto, la especie reductora es el KI .

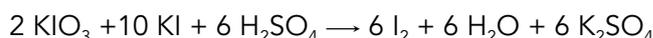
Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



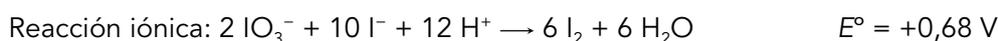
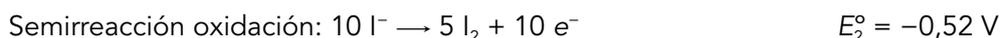
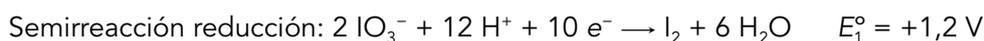
Teniendo en cuenta la presencia de los iones espectadores y agrupando aniones y cationes, tenemos:



Simplificando la ecuación molecular ajustada queda:



b)

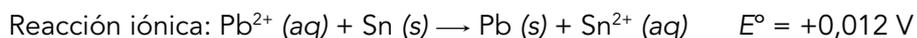
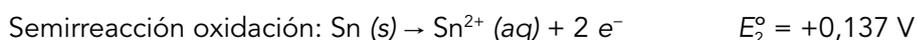
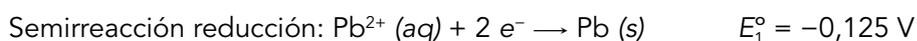


En consecuencia, al ser $E^\circ > 0$, la reacción será espontánea en condiciones estándar. La especie reductora es el ion I^- que forma parte del KI .

2 Indica, de forma razonada, si la reacción $\text{Sn (s)} + \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) \longrightarrow \text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Pb (s)}$ transcurrirá de manera espontánea en el sentido en que está escrita. Supón que reactivos y productos se encuentran en estados estándar.

Datos: $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,137 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,125 \text{ V}$.

Las semirreacciones que tienen lugar vienen dadas en la forma:



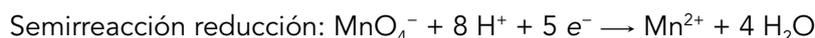
Por tanto, al ser $E^\circ > 0$, la reacción transcurrirá de manera espontánea en el sentido en que está escrita.

8 Valoraciones redox

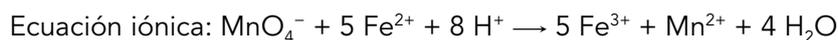
Página 236

- 1** Se sabe que el ion MnO_4^- oxida el Fe (II) a Fe (III) en presencia de H_2SO_4 mientras se reduce a Mn (II). a) Escribe y ajusta por el método del ion-electrón la ecuación iónica global, indicando las semirreacciones correspondientes, b) ¿qué volumen de KMnO_4 0,02 M se requiere para oxidar 40 mL de una disolución 0,1 M de FeSO_4 en disolución de H_2SO_4 ?

a) Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación que tienen lugar:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones para obtener la ecuación iónica global:



- b) Calculamos en primer lugar el número de moles de FeSO_4 contenidos en 40 mL de una disolución 0,1 M, así:

$$n_{\text{FeSO}_4} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,04 \text{ L} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol FeSO}_4$$

Por tanto, el número de moles de Fe^{2+} presentes en la disolución es:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$$

A continuación, se calcula el número de moles de ion permanganato MnO_4^- necesarios para oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} en medio ácido sulfúrico:

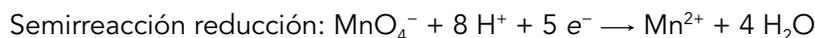
$$\frac{1 \text{ mol MnO}_4^-}{5 \text{ mol Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{permanganato}}}{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}} \Rightarrow n_{\text{permanganato}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

A partir de este dato, calculamos el volumen de KMnO_4 0,2 M requerido:

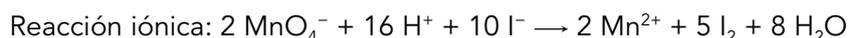
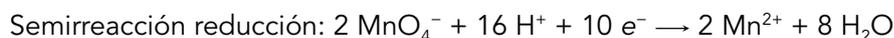
$$0,02 \text{ M} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/V} \Rightarrow V = 0,04 \text{ L}$$

- 2** El tetraoxomanganato (VII) de potasio en medio ácido sulfúrico, transforma el yoduro de potasio en yodo molecular a la vez que el primero se transforma en sulfato de manganeso (II) y se forma sulfato de potasio y agua. Se pide: a) formular, ajustar por el método del ion-electrón y completar la reacción molecular citada, indicando el oxidante y el reductor; b) calcular la concentración molar de yoduro de potasio presente en 50 mL de disolución si se consumen 25 mL de permanganato de potasio 0,5 M en la valoración en exceso de medio ácido.

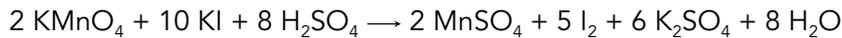
a) Las semirreacciones de reducción y oxidación que tienen lugar en el proceso son:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



Para obtener la reacción molecular, agrupamos aniones y cationes y tenemos en cuenta los iones espectadores, así:



El reductor es el ion yoduro I^- y el oxidante es el ion permanganato MnO_4^- .

b) Calculamos el número de moles de KMnO_4 presentes en 25 mL de la disolución de KMnO_4 0,5 M:

$$n_{\text{KMnO}_4} = 0,5 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol KMnO}_4$$

A partir de la estequiometría del proceso, se obtiene la cantidad de yoduro de potasio valorada:

$$\frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{10 \text{ mol KI}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol KMnO}_4}{n_{\text{KI}}} \Rightarrow n_{\text{KI}} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol KI}$$

Por tanto, la concentración molar del yoduro de potasio será:

$$[\text{KI}] = \frac{6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 1,25 \text{ M}$$

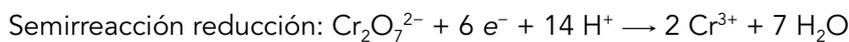
Página 238

3 Para valorar 75 cm^3 de disolución acuosa de sulfato de hierro (II) —previamente acidificado con ácido sulfúrico— se utilizan 38 cm^3 de dicromato de potasio 0,40 M como valorante. ¿Qué concentración tiene el sulfato?

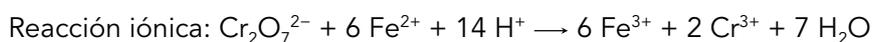
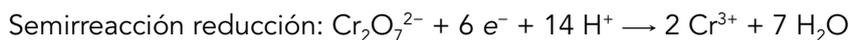
Calculamos el número de moles de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, contenidos en 38 cm^3 de una disolución 0,40 M.

$$n_{\text{dicromato}} = 0,4 \text{ M} \cdot 0,038 \text{ L} = 0,015 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Se trata de una dicromatometría, el agente oxidante es el ion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que se reduce a Cr^{3+} en medio ácido. El ion Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción :

$$\frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \text{ moles FeSO}_4} = \frac{0,015 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{n_{\text{FeSO}_4}}$$

$$n_{\text{FeSO}_4} = 0,09 \text{ mol FeSO}_4$$

Por tanto la concentración del sulfato de hierro viene dada por :

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{0,09 \text{ mol}}{0,075 \text{ L}} = 1,2 \text{ M}$$

9 Electrólisis

Página 239

1 Por una celda electrolítica circulan 4,3 moles de electrones. Calcula la carga, expresada en culombios, a la que equivalen. Datos: carga electrón = $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$.

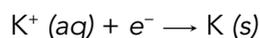
$$Q = 4,3 \text{ mol e}^- \cdot (6,022 \cdot 10^{23} \text{ e}^-/\text{mol}) \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C/e}^-) = 4,15 \cdot 10^5 \text{ C}$$

- 2 Se realiza la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de potasio. Indica las especies químicas que se producirán en el ánodo y en el cátodo.**

En la electrólisis de una disolución acuosa de KCl, las semirreacciones que se producen en los electrodos son:



En el cátodo, por tanto, se produce la reducción de los iones H^+ en lugar de la semirreacción

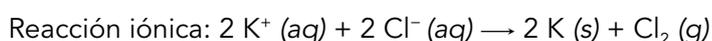


Esto es debido a que el potencial de reducción del potasio ($E^\circ = -2,925 \text{ V}$) es menor que el del hidrógeno ($E^\circ = 0,00 \text{ V}$). Los iones H^+ tienen una avidéz por los electrones superior a la de los iones K^+ y, consecuentemente, se reducen aquellos y no estos.

En general, en los electrodos de una celda electrolítica se descargarán primero aquellos iones de la disolución que tengan el potencial de reducción más elevado, en el caso de los cationes, y más bajo, en el caso de los aniones.

- 3 En una celda electrolítica con electrodos inertes, se introduce cloruro de potasio fundido. Indica las especies químicas que se producirán en el ánodo y en el cátodo.**

Si en una celda electrolítica con electrodos inertes (como el grafito o el platino) se introduce cloruro de potasio fundido, los iones positivos K^+ se dirigirán hacia el cátodo, donde captarán electrones y se reducirán, mientras que los iones negativos Cl^- se dirigirán hacia el ánodo donde cederán electrones, oxidándose.



Se obtiene potasio metálico en el cátodo y cloro gaseoso en el ánodo.

Página 243

- 4 Una pieza metálica de 4,11 g que contiene cobre se introduce en ácido clorhídrico obteniéndose una disolución que contiene Cu^{2+} y un residuo sólido insoluble. Sobre la disolución resultante se realiza una electrólisis pasando una corriente de 5 A. Al cabo de 656 s se pesa el cátodo y se observa que se han depositado 1,08 g de cobre. Responde a las siguientes cuestiones:**

- ¿Cuál es la masa atómica del cobre?
- ¿Qué volumen de cloro se desprendió durante el proceso electrolítico en el ánodo (medido a 20°C y 760 mmHg)?
- ¿Cuál era el contenido real de Cu (en % en masa) en la pieza original, si al cabo de 25 minutos de paso de corriente se observó que la masa del cátodo no variaba?

Datos: $1\text{F} = 96485 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

- Al introducir la pieza metálica en ácido clorhídrico, se obtiene una disolución acuosa que contiene iones Cu^{2+} . Si por esta disolución hacemos pasar una corriente eléctrica, los iones Cu^{2+} se reducirán a cobre metálico, Cu, en el cátodo de la celda electrolítica.



Al cabo de 656 s, la cantidad de carga eléctrica que ha circulado por la cuba electrolítica es:

$$Q = I \cdot t = 5 \text{ A} \cdot 656 \text{ s} = 3280 \text{ C}$$

Calculamos ahora el número de moles de electrones involucrados en el proceso:

$$n_{e^-} = \frac{3280 \text{ C}}{96485 \text{ C/mol}} = 0,034 \text{ mol } e^-$$

A partir de este valor, podemos calcular la cantidad de cobre depositada en el cátodo, teniendo en cuenta que, según la reacción del cátodo, 2 moles de e^- depositan 1 mol de Cu. Así:

$$\frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cu}} = \frac{0,034 \text{ mol } e^-}{n_{\text{Cu}}} \Rightarrow n_{\text{Cu}} = 0,017 \text{ mol Cu}$$

La masa molar del cobre vendrá dada por:

$$n = \frac{m}{M_m(\text{Cu})} \rightarrow M_m(\text{Cu}) = \frac{1,08 \text{ g Cu}}{0,017 \text{ mol Cu}} = 63,53 \text{ g/mol}$$

Por tanto, la masa atómica del cobre es 63,53 u.

b) Ahora estudiamos la oxidación de los iones cloruro Cl^- a cloro gaseoso Cl_2 :



Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, podemos calcular el número de moles de cloro gaseoso Cl_2 que se desprenden en el ánodo:

$$\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{0,034 \text{ mol } e^-} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = 0,017 \text{ mol Cl}_2$$

A partir de la ecuación de estado de los gases ideales, calculamos el volumen de Cl_2 (g):

$$P \cdot V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \cdot V_{\text{Cl}_2} = 0,017 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 0,41 \text{ L}$$

c) Calculamos la carga eléctrica que ha circulado durante 25 minutos:

$$Q = I \cdot t = 5 \text{ A} \cdot 25 \text{ min} \cdot 60 \text{ s/min} = 7500 \text{ C}$$

Ahora, calculamos el número de moles de electrones involucrados en el proceso:

$$\frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = \frac{7500 \text{ C}}{n_{e^-}} \Rightarrow n_{e^-} = 0,078 \text{ mol } e^-$$

A partir de este valor, calculamos la cantidad de cobre que contiene la disolución:

$$\frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cu}} = \frac{0,078 \text{ mol } e^-}{n_{\text{Cu}}} \Rightarrow n_{\text{Cu}} = 0,039 \text{ mol Cu}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0,039 \text{ mol} \cdot 63,53 \text{ g/mol} = 2,48 \text{ g Cu}$$

Como la pieza metálica original tiene una masa de 4,11 g, el contenido real de Cu (en % en masa) en la pieza es:

$$\% \text{ masa} = \left(\frac{2,48 \text{ g}}{4,11 \text{ g}} \right) \cdot 100 = 60,34 \% \text{ en masa}$$

5 ¿Qué volumen de cloro se obtiene medido a 27 °C y 670 mmHg de presión, al realizar la electrólisis de una disolución de NaCl haciendo pasar una corriente de 200 A durante 12 h? Datos: Masa atómica Cl = 35,5 u, 1F = 96 500 C.

La cantidad de carga que circula por la cuba electrolítica viene dada por:

$$Q = I \cdot t = 200 \text{ A} \cdot 12 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h} = 8,64 \cdot 10^6 \text{ C}$$

Al realizar la electrólisis de una disolución de NaCl, se genera Cl_2 en el ánodo según la ecuación:



Así la cantidad de Cl_2 que se desprenderá en el ánodo, podemos calcularla en la forma:

$$\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \cdot 96500 \text{ C}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{8,64 \cdot 10^6 \text{ C}} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = 44,77 \text{ mol Cl}_2$$

Teniendo en cuenta que el gas Cl_2 se comporta como un gas ideal, nos queda:

$$P \cdot V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T$$

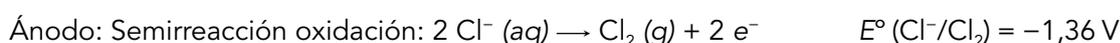
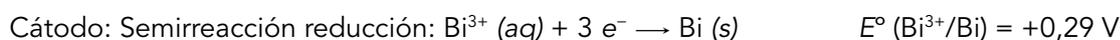
$$\left(\frac{670}{760} \right) \text{ atm} \cdot V_{\text{Cl}_2} = 44,77 \text{ mol Cl}_2 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 1249,8 \text{ L}$$

6 La electrólisis de una disolución acuosa de BiCl_3 en medio neutro origina Bi (s) y Cl_2 (g). Resuelve las siguientes cuestiones:

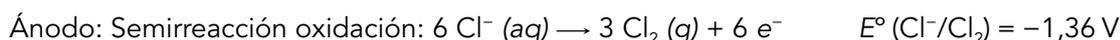
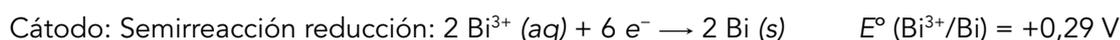
- Escribe las semirreacciones iónicas en el cátodo y en el ánodo y la reacción global del proceso.
- Calcula el potencial estándar correspondiente a la reacción global.
- Calcula la masa de bismuto metálico y el volumen de cloro gaseoso medido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm , obtenidos al cabo de dos horas, cuando se aplica una corriente de $1,5\text{ A}$.

Datos: masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5\text{ u}$, $\text{Bi} = 209\text{ u}$, $1\text{F} = 96485\text{ C/mol}$, $R = 0,082\text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $E^\circ (\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = 0,29\text{ V}$, $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36\text{ V}$.

a) Al originarse Bi (s) y Cl_2 (g) en la electrólisis de la disolución acuosa del BiCl_3 , tenemos en cuenta los siguientes procesos:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



La reacción no es espontánea, para que tenga lugar hay que aplicar una diferencia de potencial de, al menos, $1,07\text{ V}$.

$$\text{b) } E^\circ = E^\circ (\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) + E^\circ (\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = -1,07\text{ V}$$

c) Cuando se aplica una corriente de $1,5\text{ A}$ durante dos horas, la cantidad de electricidad que ha circulado por cada electrodo viene dada por:

$$Q = I \cdot t = 1,5\text{ A} \cdot 2\text{ h} \cdot 3600\text{ s/h} = 1,08 \cdot 10^4\text{ C}$$

Teniendo en cuenta la semirreacción de reducción que ocurre en el cátodo, calculamos la masa de bismuto metálico Bi depositada en el cátodo:

$$\frac{2\text{ mol Bi}}{6 \cdot 96500\text{ C}} = \frac{n_{\text{Bi}}}{10800\text{ C}} \Rightarrow n_{\text{Bi}} = 0,037\text{ mol Bi}$$

$$m_{\text{Bi}} = 0,037\text{ mol} \cdot 209\text{ g/mol} = 7,73\text{ g Bi}$$

Por otro lado, calculamos el volumen de cloro gaseoso Cl_2 que se desprende en el ánodo, para ello tenemos en cuenta la semirreacción de oxidación:

$$\frac{1\text{ mol Cl}_2}{2 \cdot 96485\text{ C}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{10800\text{ C}} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = 0,056\text{ mol Cl}_2$$

A partir de la ecuación de estado de los gases ideales:

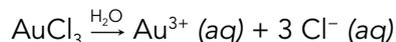
$$P \cdot V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T$$

$$1\text{ atm} \cdot V_{\text{Cl}_2} = 0,056\text{ mol} \cdot 0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298\text{ K} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 1,37\text{ L de Cl}_2$$

- 7 a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en 1 L de disolución 0,1 M de AuCl_3 ?
- b) ¿Qué volumen de Cl_2 , medido a la presión de 740 mmHg y 25 °C, se desprenderá en el ánodo?

Datos: $1F = 96\,500\text{ C}$, $R = 0,082\text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

a) El tricloruro de oro es una sal binaria que se encuentra disociada en agua totalmente:



Calculamos el número de moles de AuCl_3 contenidos en 1 L de disolución 0,1 M:

$$n_{\text{AuCl}_3} = 0,1\text{ M} \cdot 1\text{ L} = 0,1\text{ mol AuCl}_3$$

Teniendo en cuenta la disociación del AuCl_3 , tendremos 0,1 moles de iones Au^{3+} y 0,3 moles de iones Cl^{-} . Es decir:

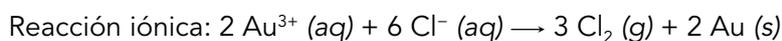
$$n_{\text{Au}^{3+}} = 0,1\text{ mol} \quad n_{\text{Cl}^{-}} = 0,3\text{ mol}$$

Cuando pasa corriente eléctrica por la disolución se depositará oro en el cátodo y se desprenderá cloro gaseoso en el ánodo (despreciando la posible reducción y oxidación del agua).

Las ecuaciones químicas involucradas en este proceso son:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



Así, teniendo en cuenta la estequiometría del proceso:

$$\frac{2\text{ mol Au}^{3+}}{6\text{ mol e}^{-}} = \frac{0,1\text{ mol Au}^{3+}}{n_{\text{e}^{-}}} \Rightarrow n_{\text{e}^{-}} = 0,3\text{ mol e}^{-}$$

Calculamos la cantidad de electricidad necesaria en este proceso:

$$Q = 0,3\text{ mol e}^{-} \cdot 96\,500\text{ C/mol e}^{-} = 28\,950\text{ C}$$

b) Calculamos el número de moles de Cl_2 que se desprenden en el proceso:

$$\frac{0,3\text{ mol Cl}^{-}}{n_{\text{Cl}_2}} = \frac{2\text{ mol Cl}^{-}}{1\text{ mol Cl}_2} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = 0,15\text{ mol Cl}_2$$

Suponiendo que el gas Cl_2 se comporta como un gas ideal tenemos:

$$P \cdot V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T$$

$$\left(\frac{740}{760}\right)\text{ atm} \cdot V_{\text{Cl}_2} = 0,15\text{ mol Cl}_2 \cdot 0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298\text{ K} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 3,76\text{ L de Cl}_2$$

Actividades experimentales

Página 252

Construcción y funcionamiento de una pila Daniell

1 ¿Cuál es el ánodo?, ¿y el cátodo?

El electrodo en el que se produce la semirreacción de oxidación es el ánodo, en este caso, el Zn.

El electrodo en el que se produce la semirreacción de reducción es el cátodo, en este caso, el Cu.

2 Escribe las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo

Cátodo: Semirreacción reducción: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

Ánodo: Semirreacción oxidación: $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

Reacción global: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

3 Calcula la f.e.m. teórica asociada a esta celda y compara el resultado con el experimental.

Cátodo: Semirreacción reducción: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{ V}$

Ánodo: Semirreacción oxidación: $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$ $E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0,76\text{ V}$

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

4 Busca otros nombres alternativos de la pila de Daniell, ¿a qué se deben?

La pila Daniell o celda Daniell también se denomina celda de gravedad o celda de pata de gallo.

Se denomina celda de pata de gallo por la forma del electrodo de cinc.

Se denomina celda de gravedad debido a una modificación propuesta por el alemán *Callaud* hacia 1860, sustituyendo el material poroso que separaba las dos disoluciones de electrolito por una simple separación gravimétrica, en función de las diferentes densidades de las dos disoluciones (también fue llamada la «celda *Telegraph Exchange*», ya que fue utilizada por la empresa de telegrafía eléctrica del mismo nombre).

5 Investiga en Internet algunos aspectos relevantes para la física y la química de John Frederic Daniell, a quien debemos el nombre de esta pila.

J.F. Daniell inventó en 1820 un higrómetro para medir la humedad atmosférica. Desde 1824 trabajó sobre la atmósfera de los invernaderos y señaló la importancia del control de la humedad. En ese mismo año comenzó su colaboración con Michael Faraday, que mantendría el resto de su vida.

Como director de la Compañía Imperial de Gas realizó una gira en 1825 por Francia y Alemania para promocionar el alumbrado de gas. Un proceso inventado por él para obtener gas de iluminación a partir de aguarrás y resina se usó en Nueva York durante un tiempo.

En 1830 desarrolló un pirómetro para medir la temperatura de los hornos y montó un barómetro en la sede de la Royal Society con el que realizó numerosas observaciones.

Hacia 1836 el desarrollo y expansión de la telegrafía requería una celda que pudiera proveer una corriente constante durante un largo período de tiempo. Daniell inventó un nuevo tipo de celda eléctrica con importantes ventajas sobre la pila de Volta. La pila Daniell es sin ninguna duda su contribución más famosa.

Entre sus publicaciones cabe destacar las siguientes: *A descriptive catalogue of the British specimens deposited in the geological collection of the Royal Institution* (Londres, 1816); *On a new hygrometer* (Londres, 1820); *Meteorological essays and observations* (Londres, 1823); *Chemistry* (Londres, 1829-1838); *On voltaic combinations* (Londres, 1836); *An introduction to the study of chemical philosophy* (Londres, 1839).

Página 253

Electrólisis del agua

1 ¿Para qué se necesita el ácido?

Se utiliza ácido sulfúrico para aportar los iones H^+ necesarios para hacer el agua conductora de la electricidad (el agua pura no lo es) y así liberar hidrógeno en el cátodo (polo negativo) y oxígeno en el ánodo (polo positivo). Es decir, permiten que se produzca la electrólisis.

2 ¿Qué es la electrólisis?, ¿quién es el electrolito?, ¿qué ocurre al hacer pasar electricidad por un electrolito?, ¿hacia dónde se dirigen los iones?

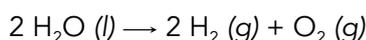
La **electrólisis** es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad. Se aplica una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica y sumergidos en la disolución. El electrodo conectado al polo positivo se conoce como ánodo, y el conectado al negativo como cátodo. Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta.

Los **electrolitos** son las sustancias que conducen la corriente eléctrica. Suelen ser compuestos iónicos fundidos o disueltos, pero también pueden ser un compuesto covalente que se ionice en disolución. En este caso, el electrolito es el ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico suministra iones a la cuba electrolítica que permiten el paso de la corriente.

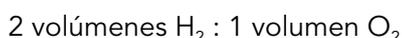
Los iones negativos o aniones, son atraídos y se desplazan hacia el ánodo (electrodo positivo), mientras que los iones positivos, o cationes, son atraídos y se desplazan hacia el cátodo (electrodo negativo).

3 ¿En qué se descompone el agua?, ¿de qué gas se recoge mayor volumen?, ¿cuál es la relación que cumplen los volúmenes de oxígeno e hidrógeno?

La electrólisis del agua es la descomposición del agua (H_2O) en oxígeno (O_2) y en hidrógeno (H_2) debido a una corriente eléctrica que pasa a través del agua.



Se recoge mayor cantidad de hidrógeno gaseoso (H_2) que de oxígeno gaseoso (O_2). La relación que cumplen los volúmenes de oxígeno e hidrógeno son:

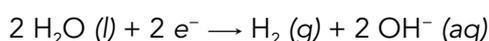


4 Si el agua no es pura, ¿se podrá producir electrólisis de otras especies?

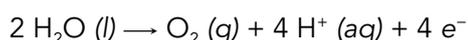
Si el agua no es destilada, la electrólisis no solo separa el oxígeno y el hidrógeno, sino los demás componentes que estén presentes como sales, metales y algunos minerales (lo que hace que el agua conduzca la electricidad no es el agua pura sino que son los minerales disueltos en ella. Si el agua estuviera destilada y fuera 100% pura, no tendría conductividad).

5 Escribe la ecuación química que representa los procesos que tienen lugar en cada electrodo y la ecuación química global de la electrólisis del agua.

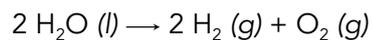
En el cátodo ocurre una reducción:



En el ánodo ocurre una oxidación:



La reacción global es:



6 ¿Por qué utilizamos una pila de 4,5 V para producir la electrólisis del agua?

Si tenemos en cuenta los procesos de reducción y oxidación que tienen lugar en el proceso electrolítico, obtenemos $E_{\text{celda}} = -1,23 \text{ V}$.

Por tanto, en la práctica, se necesita una *f.e.m.* de 1,6 a 1,8 V. Por este motivo, para mejorar los resultados, se utiliza una pila de 4,5 V.

Páginas 254 y 255

Generales sobre oxidación-reducción

1 Explicar razonadamente si son ciertas o no cada una de las siguientes afirmaciones:

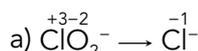
a) El número de oxidación del cloro en ClO_3^- es -1 , b) un elemento se reduce cuando su número de oxidación cambia de menos a más negativo, c) una especie se oxida cuando gana electrones.

a) Falsa: El oxígeno tiene número de oxidación -2 , por lo que, para que el conjunto ClO_3^- tenga una carga neta de -1 , el cloro tiene que tener un número de oxidación igual a $+5$.

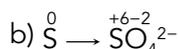
b) Verdadera: En el proceso de reducción disminuye el valor del número de oxidación.

c) Falsa: Una especie se oxida cuando cede o transfiere electrones.

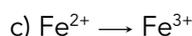
2 Indica, justificando brevemente la respuesta, si los procesos sufridos por el cloro, el azufre y el hierro en las siguientes semirreacciones corresponden a una oxidación o a una reducción: a) $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^-$, b) $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, c) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$



El átomo de cloro pasa de $n.o. = +3$ en el ClO_2^- a $n.o. = -1$ en el Cl^- . Al disminuir su número de oxidación, la semirreacción es una reducción (gana electrones).



El átomo de azufre pasa de $n.o. = 0$ en el S a $n.o. = +6$ en el ion sulfato SO_4^{2-} . Al aumentar su número de oxidación, la semirreacción es una oxidación (cede electrones).



El átomo de hierro pasa de $n.o. = +2$ a $n.o. = +3$. Al aumentar su número de oxidación, la semirreacción es una oxidación (cede electrones).

3 Indica el número de oxidación de todos los elementos en los compuestos siguientes: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Li_2S , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NH_4Cl , KHSO_4 , PbCl_4 .

a) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$: $n.o.$ (K) = $+1$, $n.o.$ (S) = $+6$, $n.o.$ (O) = -2

b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: $n.o.$ (Ni) = $+2$, $n.o.$ (N) = $+5$, $n.o.$ (O) = -2

c) Li_2S : $n.o.$ (Li) = $+1$, $n.o.$ (S) = -2

d) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: $n.o.$ (Na) = $+1$, $n.o.$ (B) = $+3$, $n.o.$ (O) = -2

e) NH_4Cl : $n.o.$ (N) = -3 , $n.o.$ (H) = $+1$, $n.o.$ (Cl) = -1

f) KHSO_4 : $n.o.$ (K) = $+1$, $n.o.$ (H) = $+1$, $n.o.$ (S) = $+6$, $n.o.$ (O) = -2

g) PbCl_4 : $n.o.$ (Pb) = $+4$, $n.o.$ (Cl) = -1

Estequiometría de los procesos redox

4 Para la reacción $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, determina la especie que se oxida y la que se reduce, determina los productos de la oxidación y la reducción y ajusta la ecuación por el método del ion-electrón.

a) La ecuación química sin ajustar es:



Observamos que el átomo de yodo I pasa de tener un *n.o.* = 0 en el I_2 a un *n.o.* = +5 en el HIO_3 , por tanto, cede cinco electrones. La especie que se oxida es el yodo molecular I_2 y por lo tanto, es el reductor.

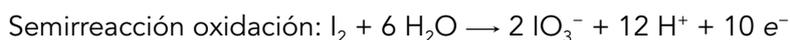
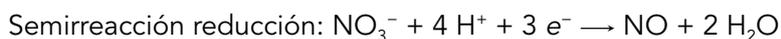
Por otro lado, observamos que el átomo de nitrógeno N pasa de tener un *n.o.* = +5 en el HNO_3 a *n.o.* = +2 en el NO , por tanto, capta tres electrones. La especie que se reduce es el HNO_3 y es el oxidante.

b) El producto resultado de la reducción es el monóxido de nitrógeno NO , y el de la oxidación es el ácido yódico (HIO_3).

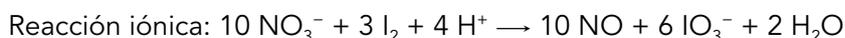
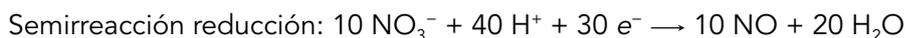
c) Las dos semirreacciones son:



Ajustamos por el método del ion-electrón. En primer lugar ajustamos el número de átomos:



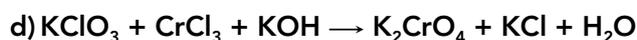
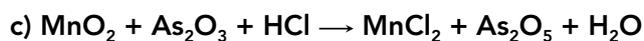
A continuación, ajustamos las cargas:



Para obtener la ecuación en forma molecular, agrupamos aniones y cationes y añadimos iones espectadores:



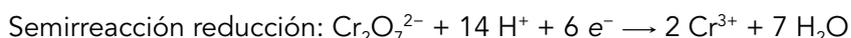
5 Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón:



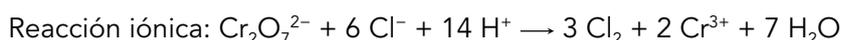
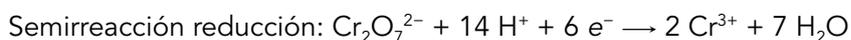
a) Determinamos los números de oxidación de cada uno de los átomos en la ecuación química:



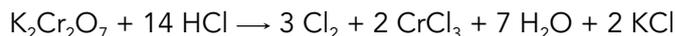
Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación:



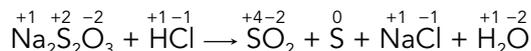
Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



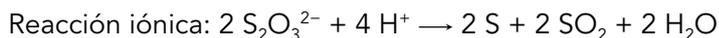
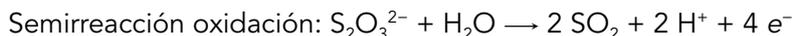
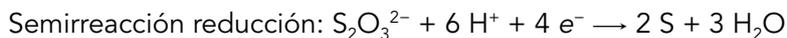
La reacción global ajustada es:



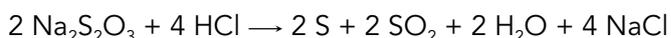
b) Determinamos los números de oxidación de cada uno de los átomos en la ecuación química:



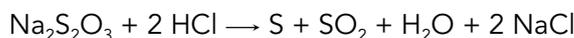
Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación:



La reacción molecular ajustada es:



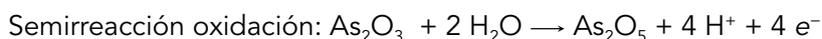
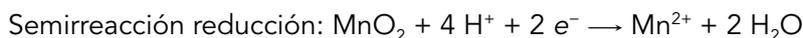
Al simplificar queda:



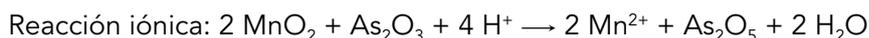
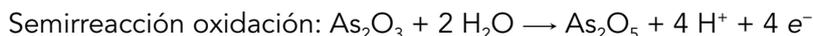
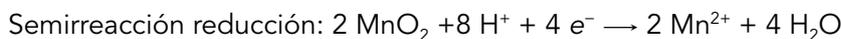
c) Determinamos los números de oxidación de cada uno de los átomos en la ecuación química:



Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación:



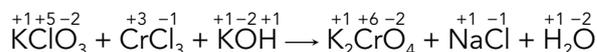
Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



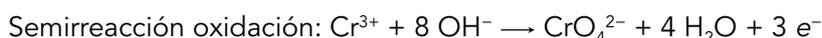
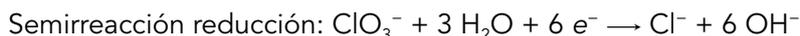
Agrupamos los iones espectadores y agrupamos aniones y cationes, obteniendo así la reacción molecular ajustada:



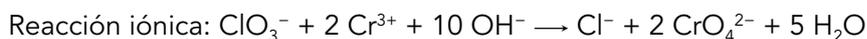
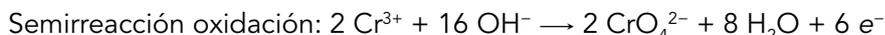
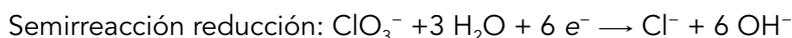
d) Determinamos los números de oxidación de cada uno de los átomos en la ecuación química:



Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



La reacción molecular ajustada es:



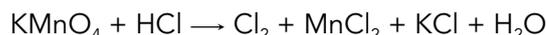
6 En el laboratorio se puede preparar cloro gas haciendo reaccionar permanganato de potasio sólido con ácido clorhídrico concentrado.

a) En el transcurso de esta reacción redox se forma cloro, cloruro de manganeso (II), cloruro de potasio y agua. Escribe y ajusta la reacción molecular mediante el método del ion-electrón.

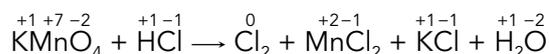
b) Calcula el volumen de cloro gas, a 20 °C y 1 atm, que se obtiene al hacer reaccionar 10 mL de ácido clorhídrico concentrado del 35,2% en masa y densidad 1,175 g/mL con un exceso de permanganato de potasio.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

a) La reacción molecular sin ajustar viene dada por:



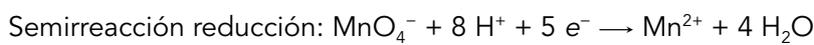
Determinamos el número de oxidación de cada uno de los elementos en las especies químicas presentes en la reacción:



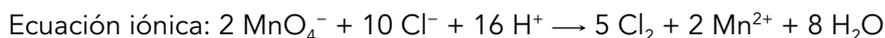
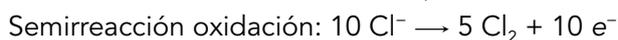
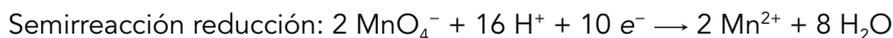
El átomo de manganeso pasa de tener un número de oxidación igual a + 7 en el KMnO_4 a tener un número de oxidación igual a +2 en el MnCl_2 . Por tanto, se reduce. El ion permanganato MnO_4^- será la especie oxidante.

El átomo de cloro pasa de tener un número de oxidación igual a -1 en el HCl a tener un número de oxidación igual a 0 en el Cl_2 . Por tanto, se oxida. El ion cloruro, Cl^- , será la especie reductora.

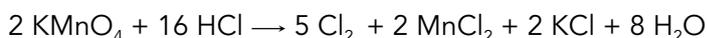
Las semirreacciones de reducción y de oxidación que tienen lugar son:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



Teniendo en cuenta la presencia de iones espectadores y agrupando aniones y cationes, obtenemos la reacción molecular ajustada:



b) Calculamos la masa del ácido clorhídrico comercial:

$$d_{\text{disolución}} = \frac{m_{\text{disolución}}}{V_{\text{disolución}}} \Rightarrow m_{\text{disolución}} = 1,175 \text{ g/mL} \cdot 10 \text{ mL} = 11,75 \text{ g}$$

Teniendo en cuenta la concentración en % en masa, determinamos la masa de ácido clorhídrico puro:

$$\% \text{masa} = \left(\frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{disolución}}} \right) \cdot 100 \Rightarrow 35,2\% = \left(\frac{m_{\text{HCl puro}}}{11,75 \text{ g}} \right) \cdot 100$$

Así, sabiendo que $M_m \text{HCl} = 36,45 \text{ g/mol}$, tenemos:

$$m_{\text{HCl puro}} = 4,136 \text{ g HCl} \Rightarrow n_{\text{HCl puro}} = \frac{4,136 \text{ g}}{36,45 \text{ g/mol}} = 0,114 \text{ mol HCl}$$

A partir de la estequiometría de la reacción podemos obtener el número de moles de Cl_2 que se forman:

$$\frac{16 \text{ mol HCl}}{5 \text{ mol Cl}_2} = \frac{0,114 \text{ mol HCl}}{n_{\text{Cl}_2}} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = 0,036 \text{ mol}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, determinamos el volumen de cloro gaseoso que ocupan dichos moles:

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

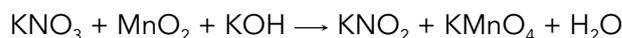
$$1 \text{ atm} \cdot V = 0,036 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293\text{K} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 0,865 \text{ L Cl}_2$$

7 El nitrato de potasio (KNO₃) reacciona con dióxido de manganeso (MnO₂) e hidróxido de potasio (KOH) para dar nitrito de potasio (KNO₂), permanganato de potasio (KMnO₄) y agua.

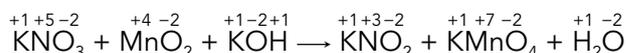
a) Ajusta la reacción en medio básico por el método del ion-electrón.

b) A continuación, calcula los gramos de nitrato de potasio necesarios para obtener 100 g de permanganato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 75%.

a) La reacción sin ajustar viene dada por la siguiente ecuación química:



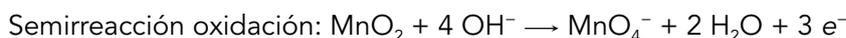
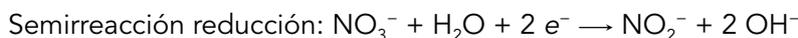
Determinamos los números de oxidación de cada uno de los elementos en las diferentes especies químicas presentes en la reacción:



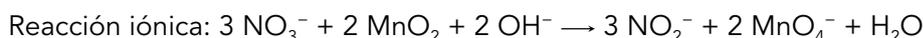
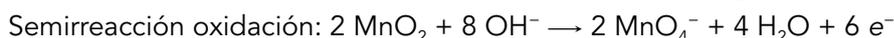
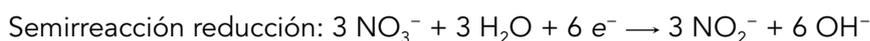
El nitrógeno pasa de tener un número de oxidación igual a +5 en el nitrato de potasio (KNO₃) a un número de oxidación igual a +3 en el KNO₂; gana dos e⁻. El nitrato de potasio actúa como oxidante.

Por otro lado, el manganeso pasa de tener un número de oxidación igual a +4 en el dióxido de manganeso (MnO₂) a un número de oxidación igual a +7 en el KMnO₄; cada átomo de manganeso debe ceder 3 e⁻. El MnO₂ actúa como reductor.

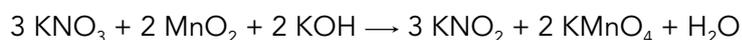
Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



A partir de la reacción iónica escribimos la ecuación molecular teniendo en cuenta la presencia de iones espectadores. Así:



b) Calculamos las masas molares del KNO₃ y del KMnO₄ y los moles de KMnO₄:

$$M_m(\text{KNO}_3) = 101,11 \text{ g/mol} \quad M_m(\text{KMnO}_4) = 158,03 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{100 \text{ g}}{158,03 \text{ g/mol}} = 0,633 \text{ mol KMnO}_4$$

A continuación, tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\frac{3 \text{ mol KNO}_3}{2 \text{ mol KMnO}_4} = \frac{n_{\text{KNO}_3}}{0,633 \text{ mol KMnO}_4} \Rightarrow n_{\text{KNO}_3} = 0,95 \text{ mol}$$

Como el rendimiento es del 75%, necesitamos ampliar mayor cantidad de KNO₃:

$$n_{75\%} = 0,95 \text{ mol} \cdot \frac{100}{75} = 1,27 \text{ mol KNO}_3$$

Así la masa de nitrato de potasio viene dada por:

$$m_{\text{KNO}_3} = 1,27 \text{ mol} \cdot 101,11 \text{ g/mol} = 128,4 \text{ g KNO}_3$$

8 La reacción de permanganato de potasio con yoduro de potasio en presencia de ácido sulfúrico conduce a la formación de sulfato de manganeso (II), sulfato de potasio, yodo y agua.

a) Escribe la ecuación química molecular ajustada, indicando qué especie es la oxidante y cuál la reductora.

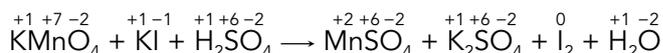
b) ¿Cuánto yodo se puede obtener cuando se añaden 80 g de yoduro de potasio del 84% a 60 mL de una disolución de permanganato de potasio 1,2 M en presencia de H_2SO_4 ?

Datos: masas atómicas: O = 16, S = 32, K = 39,1, Mn = 55, I = 127.

a) La reacción sin ajustar viene dada por la siguiente ecuación química:



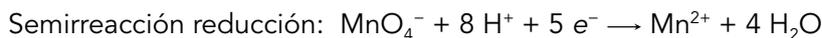
Determinamos los números de oxidación de los elementos en cada una de las especies químicas presentes en la reacción:



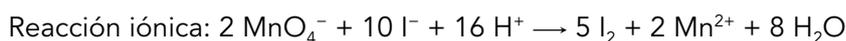
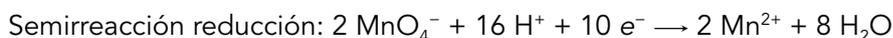
El manganeso pasa de tener un número de oxidación igual a +7 en el KMnO_4 a tener un número de oxidación igual a +2 en el MnSO_4 ; gana $5 e^-$. La especie química oxidante es el permanganato de potasio (KMnO_4).

Por otro lado, el átomo de yodo pasa de tener un número de oxidación igual a -1 en el yoduro de potasio, KI, a un número de oxidación igual a 0 en el yodo molecular I_2 ; cede un electrón. La especie química reductora es el yoduro de potasio.

Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación que tienen lugar:



Ajustamos el número de electrones transferidos en las semirreacciones:



A partir de esta ecuación, obtenemos la ecuación molecular ajustada teniendo en cuenta los iones espectadores K^+ y SO_4^{2-} , así:



b) Calculamos la masa de 80 gramos de KI al 84% y los moles contenidos en ella:

$$m'_{\text{KI}} = 0,84 \cdot m_{\text{KI}} = 0,84 \cdot 80 \text{ g} = 67,2 \text{ g KI} \Rightarrow n'_{\text{KI}} = \frac{67,2 \text{ g}}{166,1 \text{ g/mol}} = 0,4 \text{ mol KI}$$

Hallamos los moles de KMnO_4 contenidos en 60 mL de una disolución de KMnO_4 1,2 M:

$$n_{\text{KMnO}_4} = V \cdot [\text{KMnO}_4] = 60 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 1,2 \text{ M} = 0,072 \text{ mol KMnO}_4$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, determinamos el reactivo limitante:

$$\frac{0,072 \text{ mol KMnO}_4}{n_{\text{KI}}} = \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{10 \text{ mol KI}} \Rightarrow n_{\text{KI}} = 0,36 \text{ mol KI}$$

Como tenemos 0,4 mol de KI y solo necesitamos 0,36 mol, sobra KI. Por tanto, el reactivo limitante es el KMnO_4 .

Ahora, determinamos el número de moles de I_2 :

$$\frac{5 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = \frac{n_{\text{I}_2}}{0,072 \text{ mol KMnO}_4} \Rightarrow n_{\text{I}_2} = 0,18 \text{ mol I}_2$$

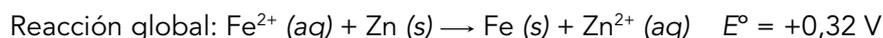
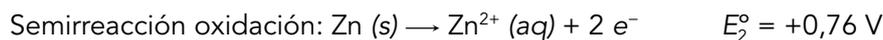
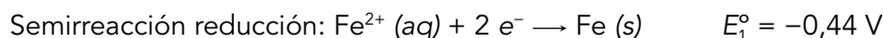
Por tanto, la masa de I_2 que se producirá será:

$$m_{\text{I}_2} = 0,18 \text{ mol} \cdot 254 \text{ g/mol} = 45,72 \text{ g I}_2$$

Celdas electroquímicas

- 9** Indica razonadamente qué sucederá cuando a una disolución de FeSO_4 le añadimos Zn.
Datos: $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

En la disolución acuosa de FeSO_4 , tenemos iones SO_4^{2-} e iones Fe^{2+} . Debido a que el potencial de reducción del sistema Fe^{2+}/Fe es mayor que el potencial de reducción del sistema Zn^{2+}/Zn , tenemos:



Como $E^\circ > 0$, la reacción anterior es espontánea. Por tanto, al añadir trozos de cinc, los iones Fe^{2+} se reducen a Fe metálico y el Zn metálico se oxida a iones Zn^{2+} .

- 10** Suponiendo una pila galvánica formada por un electrodo de Ag (s) sumergido en una disolución de AgNO_3 y un electrodo de Pb (s) sumergido en una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Indica: a) la reacción que tendrá lugar en el ánodo, b) la reacción que tendrá lugar en el cátodo, c) la reacción global, d) el potencial de la pila.

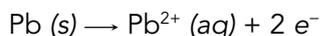
Datos: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.

Comparamos los potenciales de reducción:

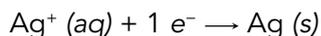
$$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$$

Por tanto, el oxidante será el ion plata Ag^+ y el reductor será el plomo metálico Pb.

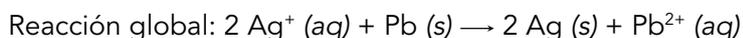
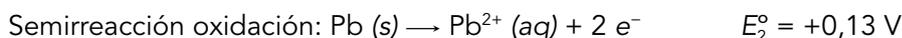
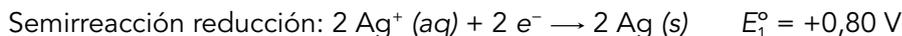
a) En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación:



b) En el cátodo tiene lugar la reacción de reducción:



c) La reacción global será:



d) El potencial de la pila será:

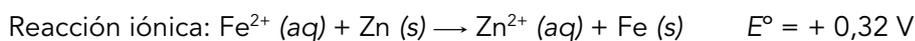
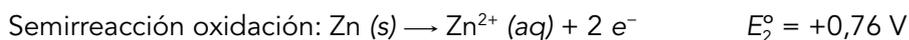
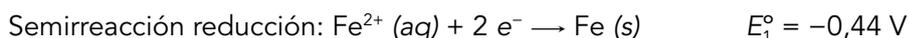
$$E^\circ = E_1^\circ + E_2^\circ = 0,80 \text{ V} + 0,13 \text{ V} = +0,93 \text{ V}$$

- 11** Responde razonando las respuestas, que ocurrirá cuando: a) se agita con una cucharilla de cinc una disolución de FeSO_4 , b) se introducen limaduras de hierro en una disolución de sulfato de cobre (II), c) se añaden trozos de cinc sobre una disolución de cloruro de calcio.

Datos: $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,87 \text{ V}$.

a) La disolución acuosa de FeSO_4 contiene iones SO_4^{2-} e iones Fe^{2+} . Puesto que los potenciales son $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, el ion Fe^{2+} se reduce a Fe metálico y el Zn metálico se oxida a Zn^{2+} .

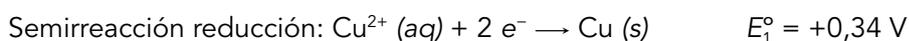
Por tanto:



Como $E^{\circ} > 0$, la reacción en el sentido estudiado es espontánea. Por tanto, la cucharilla de cinc desaparecería poco a poco, quedando sobre ella una capa de hierro metálico.

- b) La disolución de sulfato de cobre (II) contiene iones Cu^{2+} e iones SO_4^{2-} . Como $E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^{\circ} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, el Cu^{2+} se reduce a Cu metálico y el Fe metálico se oxida a Fe^{2+} .

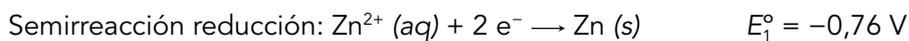
Por tanto:



Como $E^{\circ} > 0$, la reacción en el sentido estudiado es espontánea. Por tanto, al introducir las limaduras de hierro metálico en la disolución de CuSO_4 , el hierro se disuelve y el ion Cu^{2+} al reducirse, pasa a forma cobre sólido metálico.

- c) La disolución acuosa de cloruro de calcio contiene iones cloruro Cl^{-} e iones Ca^{2+} . Como $E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E^{\circ} (\text{Ca}^{2+}/\text{Ca})$, los iones Zn^{2+} se reducen a cinc metálico y el calcio se oxida a Ca^{2+} .

Por tanto:



Como $E^{\circ} > 0$, la reacción es espontánea en el sentido estudiado. Por tanto si añadimos trozos de cinc sólido no sucederá nada.

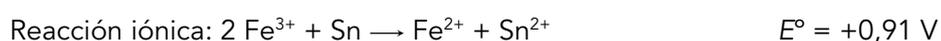
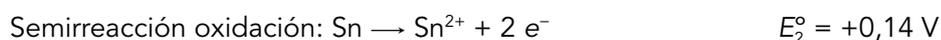
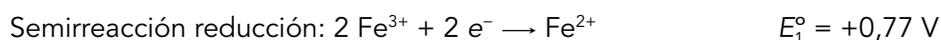
12 A partir de los potenciales normales de electrodo que se indican, escoger razonadamente un agente reductor que pueda pasar el Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Datos: $E^{\circ} (\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) = 1,36 \text{ V}$, $E^{\circ} (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$, $E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

Al comparar los potenciales normales de reducción, se puede observar que:

$$E^{\circ} (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) < E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^{\circ} (\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-})$$

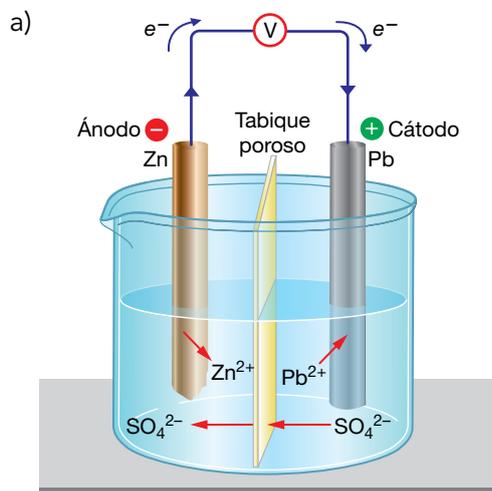
Para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} podemos utilizar el estaño como agente reductor, de esta manera, el ion Fe^{3+} se reduce y el átomo de Sn se oxida.



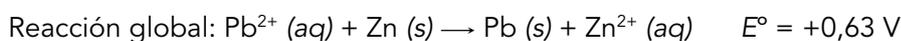
El potencial de la reacción es positivo ($E^{\circ} > 0$), por tanto, la reacción química es espontánea.

- 13** Dados los pares (Pb^{2+}/Pb) y (Zn^{2+}/Zn), si se quiere construir una pila galvánica: a) Haz un esquema de ella señalando cuál es el cátodo y cuál es el ánodo, b) escribe las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global, c) calcula el potencial estándar de la pila y escribe su notación, d) ¿en qué dirección circulan los electrones por el circuito?

Datos: $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.



- b) Como $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) > E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, la reducción tiene lugar en el electrodo de plomo y la oxidación en el electrodo de cinc.



- c) La notación de la pila es $\text{Zn} (\text{s}) | \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) || \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) | \text{Pb} (\text{s})$. El potencial estándar de la pila es:

$$E_{\text{celda}} = E_1^\circ + E_2^\circ = -0,13 \text{ V} + 0,76 \text{ V} = +0,63 \text{ V}$$

- d) Los electrones circulan del ánodo (electrodo de cinc) al cátodo (electrodo de plomo).

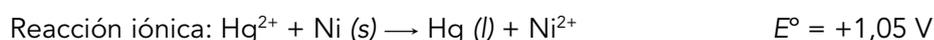
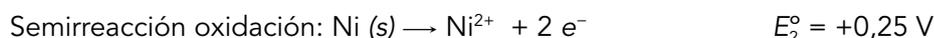
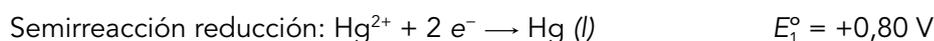
- 14** Dadas las siguientes semipilas: $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} (\text{l})$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} (\text{s})$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (\text{s})$, busca la combinación cuya pila tendría una mayor fuerza electromotriz y calcula su valor. Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción correspondientes a dicha pila.

Datos: $E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} (\text{l})) = 0,80 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} (\text{s})) = -0,25 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (\text{s})) = 0,34 \text{ V}$.

Tenemos que buscar la semipila con menor potencial de reducción y la semipila con mayor potencial de reducción:

$$E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} (\text{s})) < E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (\text{s})) < E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} (\text{l}))$$

Por tanto, la combinación de semipilas que tendría una mayor fuerza electromotriz será:

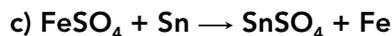
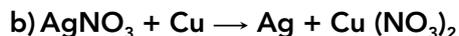
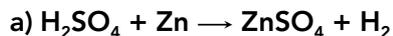


El valor de la fuerza electromotriz viene dado por:

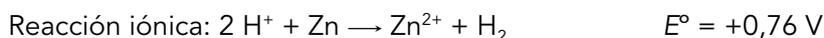
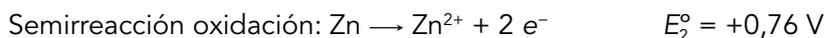
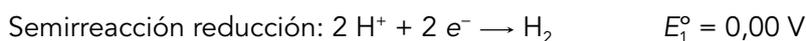
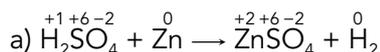
$$E^\circ = E_1^\circ + E_2^\circ = 0,80 \text{ V} + 0,25 \text{ V} = +1,05 \text{ V}$$

Espontaneidad de las reacciones redox

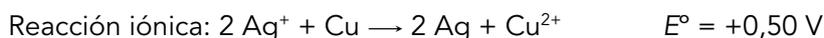
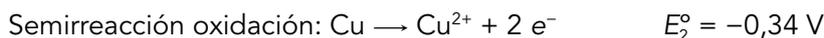
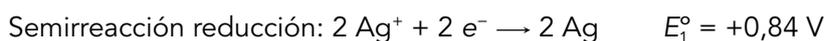
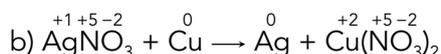
15 Indica si las siguientes reacciones son espontáneas y, en caso afirmativo, calcula el potencial normal de la pila correspondiente.



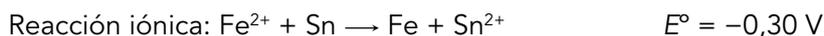
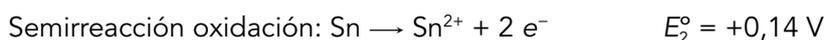
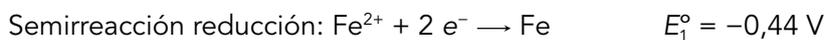
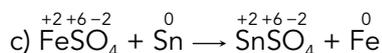
Datos: $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,84 \text{ V}$,
 $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$.



Como $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea.

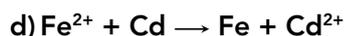
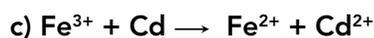


Como $E^\circ > 0$, la reacción es espontánea.

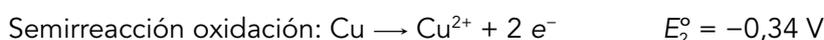
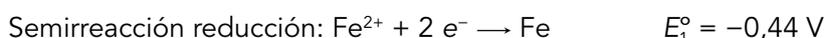
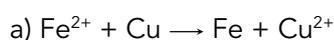


Como $E^\circ < 0$, la reacción no es espontánea.

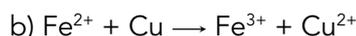
16 Utilizando los valores de los potenciales de reducción estándar, indica, justificando brevemente la respuesta, cuál o cuáles de las siguientes reacciones se producirán de forma espontánea:



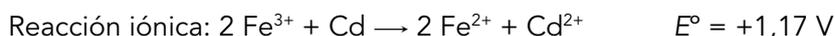
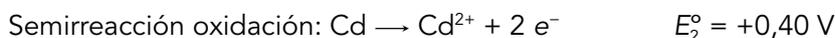
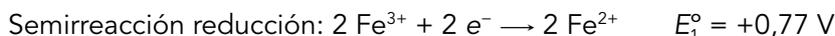
Datos: $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$,
 $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$.



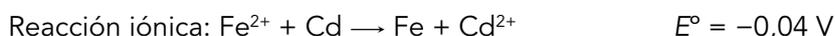
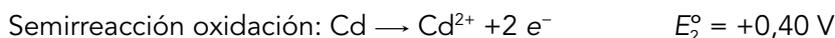
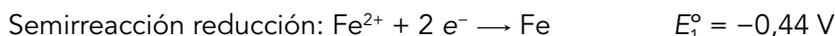
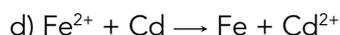
Como $E^\circ < 0$, la reacción no es espontánea.



En este caso, ambos elementos aumentan su número de oxidación, no es una reacción redox.



Como $E^\circ > 0$, la reacción se producirá de forma espontánea.



Como $E^\circ < 0$, la reacción no es espontánea

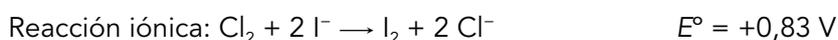
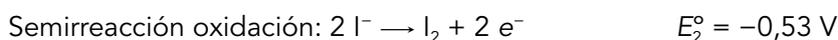
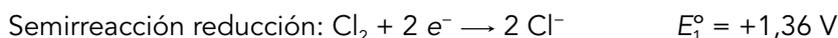
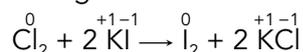
17 Para los pares redox Cl_2/Cl^- , I_2/I^- y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

a) Indica los agentes oxidantes y reductores en cada caso, b) justifica si se producirá una reacción redox espontánea al mezclar Cl_2 con una disolución de KI, c) justifica si se producirá una reacción redox espontánea al mezclar I_2 con una disolución que contiene Fe^{2+} , d) para la reacción redox espontánea de los apartados b) y c), ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción iónica global. Datos: $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$, $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

a) Los agentes oxidantes de cada par redox son: Cl_2 , I_2 , Fe^{3+}

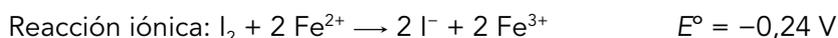
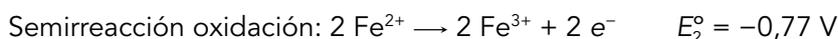
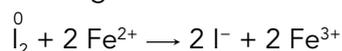
Los agentes reductores de cada par redox son: Cl^- , I^- , Fe^{2+}

b) Estudiamos la espontaneidad de la siguiente reacción:



Como $E^\circ > 0$, el proceso es espontáneo.

c) Estudiamos la espontaneidad de la siguiente reacción:



Como $E^\circ < 0$, el proceso no es espontáneo.

d) En el caso b), que es en el que teníamos la reacción espontánea, ya se ha procedido a ajustar las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción iónica global. También se ha hecho en el caso c) si bien, en este caso, la reacción no era espontánea.

Electrólisis

18 Se electroliza una disolución de cloruro de cobre (II) con una corriente de 10 A: a) Escribe la ecuación química del proceso que ocurre en cada electrodo, b) ¿cuántos gramos de cobre metálico se depositan en 20 minutos?, c) tras ese tiempo, ¿cuántos litros de cloro (g) se liberan, medidos en condiciones normales?

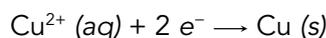
a) El paso de corriente eléctrica produce la reducción en el cátodo y la oxidación en el ánodo.



b) Calculamos la cantidad de carga suministrada por la corriente eléctrica:

$$Q = I \cdot t = 10 \text{ A} \cdot 1200 \text{ s} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ C}$$

Si tenemos en cuenta la semirreacción de reducción que se produce en el cátodo:



Podemos deducir la cantidad de moles de cobre metálico depositado:

$$\frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^{-} \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{1,2 \cdot 10^4 \text{ C}} \Rightarrow n_{\text{Cu}} = 6,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol Cu}$$

Teniendo en cuenta la relación $n = m/M_m$, obtenemos la masa de cobre metálico depositada:

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot M_m = 6,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 63,5 \text{ g/mol} = 3,95 \text{ g Cu}$$

c) Calculamos ahora el volumen de cloro gaseoso que se libera:

$$\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^{-} \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{1,2 \cdot 10^4 \text{ C}} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = 6,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol Cl}_2$$

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

$$1 \text{ atm} \cdot V_{\text{Cl}_2} = 6,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 1,39 \text{ L Cl}_2$$

También se puede calcular sabiendo que 1 mol gas en C.N. ocupa 22,4 L, luego:

$$V_{\text{Cl}_2} = 6,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ L/mol} = 1,39 \text{ L}$$

19 Una cuba electrolítica contiene 750 mL de una disolución de CuSO_4 . El paso de una corriente de 1,5 A durante 10 horas consigue depositar todo el cobre de la disolución. Calcula: a) la cantidad de cobre depositado, expresándolo en gramos, así como en número de átomos, b) la molaridad de la disolución inicial de CuSO_4 , c) la concentración molar de iones Cu^{2+} que queda en disolución si la corriente de 1,5 A se hubiese aplicado solamente durante 1 hora. Datos: masas atómicas: S = 32, O = 16, Zn = 65,4, Cu = 63,5, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$, $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

a) Escribimos la semirreacción de reducción del Cu^{2+} que tiene lugar en el cátodo:



Calculamos la cantidad de carga eléctrica que circula por la cuba electrolítica:

$$Q = I \cdot t = 1,5 \text{ A} \cdot 36000 \text{ s} = 5,4 \cdot 10^4 \text{ C}$$

A partir de la estequiometría de la reacción observamos que por cada mol de cobre depositado se necesitan 2 moles de electrones, así:

$$\frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ moles e}^{-} \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{5,4 \cdot 10^4 \text{ C}} \Rightarrow n_{\text{Cu}} = 0,28 \text{ mol Cu}$$

Por tanto:

$$m_{\text{Cu}} = 0,28 \text{ mol Cu} \cdot 63,5 \text{ g/mol} \Rightarrow m_{\text{Cu}} = 17,78 \text{ g}$$

Por otro lado, el número de átomos presentes en 17,78 gramos de cobre metálico es:

$$N = 0,28 \text{ mol} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos Cu/mol} = 1,69 \cdot 10^{23} \text{ átomos Cu}$$

b) Necesitamos conocer el número de moles de sulfato de cobre (II) que había antes de comenzar la electrólisis. El número de moles de CuSO_4 será igual al de iones Cu^{2+} , que, a su vez, es el mismo que se ha formado de cobre metálico. Así, la molaridad vendrá dada por:

$$n_{\text{CuSO}_4} = n_{\text{Cu}} = 0,28 \text{ mol} \quad y \quad V = 0,75 \text{ L} \Rightarrow [\text{CuSO}_4] = \frac{0,28 \text{ mol}}{0,75 \text{ L}} = 0,37 \text{ M}$$

c) Calculamos en primer lugar la cantidad de carga que pasa en 1 hora:

$$Q = I \cdot t = 1,5 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 5400 \text{ C}$$

Establecemos una proporción para calcular el número de moles de cobre metálico Cu que se depositarán:

$$\frac{0,28 \text{ mol Cu}}{5,4 \cdot 10^4 \text{ C}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{5,4 \cdot 10^3 \text{ C}} \Rightarrow n_{\text{Cu}} = 0,028 \text{ mol}$$

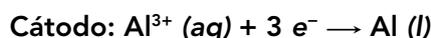
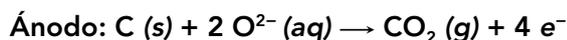
Si tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción, observamos que reaccionan el mismo número de moles de iones Cu^{2+} .

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,028 \text{ mol}$$

Por tanto la concentración molar de iones Cu^{2+} que queda en disolución será:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,28 \text{ mol} - 0,028 \text{ mol}}{0,75 \text{ L}} = 0,34 \text{ moles/L}$$

20 El aluminio se obtiene por electrólisis del óxido de aluminio fundido empleando como ánodo un electrodo de carbón, que se consume en la reacción. Las semirreacciones que se producen son:



Calcula la cantidad de electricidad necesaria para obtener 0,75 kg de Al, ¿cuántos gramos de C se consumen en el ánodo durante el proceso?

Datos: masas atómicas: Al = 27, C = 12, 1F = 96 500 C · mol⁻¹.

a) Para calcular la cantidad de electricidad necesaria para obtener 0,75 kg de aluminio metálico (Al), en primer lugar escribimos la semirreacción de reducción:



Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, observamos que para obtener 1 mol de Al necesitamos 3 moles de electrones.

Calculamos el número de moles de aluminio contenido en 750 g:

$$n_{\text{Al}} = \frac{750 \text{ g}}{27 \text{ g/mol}} = 27,78 \text{ mol Al}$$

A partir de este valor, obtenemos la cantidad de electricidad necesaria:

$$\frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mole}^-} = \frac{27,78 \text{ mol Al}}{n_{\text{e}^-}} \Rightarrow n_{\text{e}^-} = 83,34 \text{ mol}$$

$$Q = 83,34 \text{ mol e}^- \cdot 96 500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,04 \cdot 10^6 \text{ C}$$

b) Para calcular cuantos gramos de carbono se consumen en el ánodo durante el proceso, escribimos la semirreacción de oxidación:



Si tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción, observamos que por cada mol de carbono (C) se liberan 4 moles de electrones. La cantidad de carga involucrada en el proceso es:

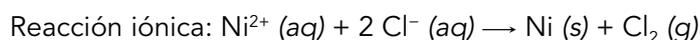
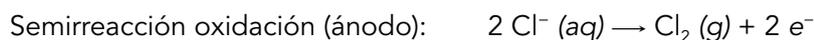
$$Q = 4 \text{ mol e}^- \cdot 96 500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,86 \cdot 10^5 \text{ C}$$

A partir de estos valores determinamos la masa de carbono consumida (teniendo en cuenta también la carga Q):

$$\frac{3,86 \cdot 10^5 \text{ C}}{12 \text{ g}} = \frac{8,04 \cdot 10^6 \text{ C}}{m_{\text{C}}} \Rightarrow m_{\text{C}} = 249,95 \text{ g}$$

- 21** Calcula la masa de níquel depositada sobre el cátodo y el volumen de cloro (medido en condiciones normales) que se desprende en el ánodo en una electrólisis de NiCl_2 cuando pasa una corriente de 0,1 A durante 20 horas. Datos: masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5$, $\text{Ni} = 58,7$, $1F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cuando hacemos circular una corriente eléctrica a través de una disolución de NiCl_2 , tenemos las siguientes reacciones en los electrodos:



Calculamos la carga eléctrica que circula por la cuba electrolítica:

$$Q = I \cdot t = 0,1 \text{ A} \cdot 72000 \text{ s} = 7200 \text{ C}$$

Calculamos la masa de níquel depositada sobre el cátodo:

$$n_{\text{e}^-} = \frac{7200 \text{ C}}{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0746 \text{ mol e}^-$$

$$\frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ mole}^-} = \frac{n_{\text{Ni}}}{0,0746 \text{ mole}^-} \Rightarrow n_{\text{Ni}} = 0,0373 \text{ mol Ni}$$

$$m_{\text{Ni}} = 0,0373 \text{ moles} \cdot 58,7 \text{ g/mol} = 2,19 \text{ g Ni}$$

Ahora calculamos el volumen de cloro que se desprende en el ánodo:

$$\frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mole}^-} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{0,0746 \text{ mole}^-} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = 0,0373 \text{ mol Cl}_2$$

$$P \cdot V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \cdot V_{\text{Cl}_2} = 0,0373 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 0,836 \text{ L}$$

También podríamos calcularlo por aproximación:

$$n_{\text{Cl}_2} \cdot 22,4 \text{ L/mol} = 0,0373 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ L/mol} = 0,836 \text{ L}$$