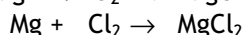
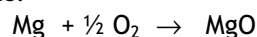


RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

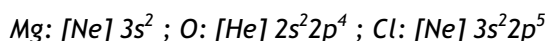
Dadas las siguientes reacciones:



- Explique lo que ocurre con los electrones de la capa de valencia de los elementos que intervienen en las mismas.
- ¿Qué tienen en común ambos procesos para el magnesio?
- ¿Tienen algo en común los procesos que le ocurren al oxígeno y al cloro?

Solución

- Los elementos que intervienen son Mg, O y Cl. Las configuraciones electrónicas de los mismos son:



En la reacción $\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$, el átomo Mg se convierte en el ion Mg^{2+} **perdiendo los dos electrones** de su capa de valencia y adquiriendo la configuración electrónica del átomo de Ne. Asimismo, el átomo O se convierte en el anión O^{2-} **captando dos electrones**, adquiriendo la configuración [Ne].

En la reacción $\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2$, el átomo Mg se convierte en el ion Mg^{2+} **perdiendo los dos electrones** de su capa de valencia y adquiriendo la configuración electrónica del átomo de Ne. Asimismo, el átomo Cl se convierte en el anión Cl^- **captando un electrón**, adquiriendo la configuración [Ar].

- Del apartado anterior, se deduce que en ambas reacciones el átomo de magnesio **pierde los dos electrones** de su capa de valencia para convertirse en el ion Mg^{2+} , esto es, sufre un proceso de oxidación según el concepto electrónico de oxidación-reducción.
- Del apartado a), se deduce que los átomos de oxígeno y de cloro, **capturan electrones** para convertirse en las especies iónicas O^{2-} y Cl^- en cada proceso. Según el concepto electrónico de oxidación-reducción, los átomos de oxígeno y de cloro han sufrido una reducción en los procesos planteados.

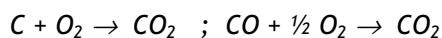
Cuestión 2

Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- Todas las reacciones de combustión son procesos redox.
- El agente oxidante es la especie que dona electrones en un proceso redox.

Solución

- Cierto.** El concepto clásico establece que la oxidación es una reacción química en la que en la especie que se oxida se produce una ganancia de oxígeno, mientras que la reducción es la reacción química en la que la especie que se reduce pierde oxígeno. Así, las siguientes reacciones de combustión, son consideradas como oxidaciones en el concepto clásico, afectando la oxidación a las especies C y CO.



Oxidación es el proceso en el que un átomo de un elemento o de un compuesto **pierde electrones**. Así, en las reacciones de combustión anteriores el átomo de carbono cambia su número de oxidación de 0 (en el C) a +4 (en el CO₂) y de +2 (en el CO) a +4 (en el CO₂). En ambas reacciones de combustión, el átomo de carbono pierde electrones sufriendo un proceso de oxidación en el concepto electrónico.

- Falso.** El agente oxidante produce la oxidación captando electrones.

Cuestión 3

- Indique los números de oxidación del nitrógeno y del cloro en las siguientes especies: N₂; NO; N₂O; N₂O₄; HClO₂; Cl₂; HCl
- Escriba la semirreacción de reducción del HNO₃ a NO y la semirreacción de oxidación del HCl a HClO₂.

Solución

- Para responder a este apartado nos remitimos al apartado 2 de la introducción teórica donde se recogen las reglas establecidas para la determinación del número de oxidación de un elemento. De acuerdo con dichas reglas, el nitrógeno tiene los siguientes números de oxidación:
N₂ : 0 (aplicación de la regla 1)

NO : +2 para el N dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 (aplicación de las reglas 4 y 8)

N_2O : +1 para el N dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 (aplicación de las reglas 4 y 8)

N_2O_4 : +4 para el N dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 (aplicación de las reglas 4 y 8)

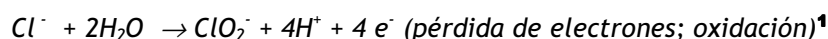
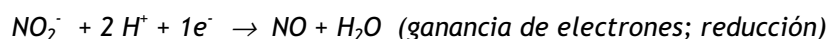
El cloro tiene los siguientes números de oxidación en las especies siguientes:

HClO_2 : +3 para el Cl dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 y al H se le asigna +1 (aplicación de las reglas 3, 4 y 8)

Cl_2 : 0 (aplicación de la regla 1)

HCl : -1 para el Cl y +1 para el H (aplicación de las reglas 3 y 8)

- b) Para ello, escribimos por separado, y en forma iónica las dos semirreacciones, una vez que han sido identificadas las especies oxidadas y las reducidas por el cambio en el número de oxidación. Una vez hecho esto, se ajusta la reacción siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3 de ajuste de reacciones redox por el método del ion-electrón.



Cuestión 4

- a) Defina el concepto electrónico de oxidación y reducción.
 b) Indique cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes:
 $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$;
 corresponden a una oxidación y cuál o cuáles a una reducción.
 c) Indique la variación del número de oxidación del cloro, hierro y azufre.

Solución

- a) Para responder a este apartado nos remitimos al apartado 1 donde se establece el concepto electrónico de oxidación-reducción.
 b) y c) El número de oxidación del cloro en las especies ClO_2^- y Cl^- son +3 y -1 respectivamente. Como hay una disminución en el número de oxidación del

¹ **NOTA:** Aunque examinamos los cambios del estado de oxidación de un elemento, la oxidación y la reducción afectan a la especie completa en la que se encuentra el elemento. Así, diremos que el NO_2^- se reduce, no solo el N.

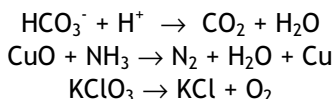
cloro, ello implica que en la semirreacción $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^-$ la especie ClO_2^- se reduce pasando el número de oxidación del cloro de +3 a -1 (semirreacción de reducción).

Los números de oxidación del azufre en las especies S y SO_4^{2-} son 0 y +6 respectivamente. Como hay un aumento en el número de oxidación del azufre, ello implica que en la semirreacción $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ se oxida el azufre que pasa de 0 a +6 (semirreacción de oxidación).

Los números de oxidación del hierro en las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} son +2 y +3 respectivamente. Como hay un aumento en el número de oxidación del hierro, ello implica que en la semirreacción $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ se oxida la especie Fe^{2+} pasando el número de oxidación del hierro de +2 a +3 (semirreacción de oxidación).

Cuestión 5

De las siguientes reacciones:



- Justifique si son todos procesos redox.
- Escriba las semirreacciones redox donde proceda.

Solución

- Como no está claro si se produce transferencia de electrones, se recurre al análisis de la posible variación en el número de oxidación, que nos permite identificar procesos de oxidación-reducción.

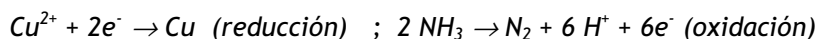
Así, en la reacción, $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, los números de oxidación de los elementos implicados en ambos miembros se mantienen (+1 para el H; -2 para el O y +4 para el C). Por consiguiente, esta reacción no es un proceso redox.

En la reacción, $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$, el cobre, sufre una variación en el número de oxidación de +2 (en el CuO) a 0 (en el Cu). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en el cobre. De otra parte, el nitrógeno sufre una variación en el número de oxidación de -3 (en el NH_3) a 0 (en el N_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el nitrógeno. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.

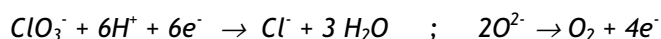
En la reacción, $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$, el cloro, sufre una variación en el número de oxidación de +5 (en el KClO_3) a -1 (en el KCl). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en el cloro. De otra parte, el

oxígeno sufre una variación en el número de oxidación de -2 (en el KClO_3) a 0 (en el O_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el oxígeno. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.

- b) En la reacción, $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$, las semirreacciones implicadas son:

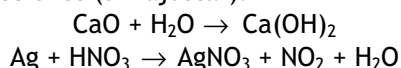


En la reacción, $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$, las semirreacciones implicadas son:



Cuestión 6

Dadas las siguientes reacciones (sin ajustar):



Razone:

- a) Si son de oxidación-reducción.
b) ¿Qué especies se oxidan y qué especies se reducen?

Solución

- a) Como no está claro si se produce transferencia de electrones, se recurre al análisis de la posible variación en el número de oxidación, que nos permita identificar procesos de oxidación-reducción.

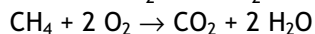
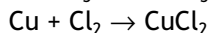
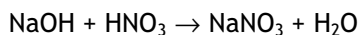
Así, en la reacción, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, los números de oxidación de los elementos implicados en ambos miembros, se mantienen (+2 para el Ca, +1 para el H y -2 para el O). Por consiguiente, esta reacción no es un proceso redox.

En la reacción, $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, la plata, sufre una variación en el número de oxidación de 0 (en el elemento Ag) a +1 (en la especie AgNO_3). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en la plata. De otra parte, el nitrógeno sufre una variación en el número de oxidación de +5 (en el HNO_3) a +4 (en el NO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en el nitrógeno. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.

- b) Como se ha mencionado en el apartado anterior, la especie que se oxida es la plata metálica (Ag) y la que se reduce es el NO_3^- .

Cuestión 7

Dadas las siguientes reacciones:



- a) Justifique si todas son de oxidación-reducción.
b) Identifique el agente oxidante y el reductor donde proceda.

Solución

a) y b) Como no está claro si se produce transferencia de electrones, se recurre al análisis de la posible variación en el número de oxidación, que nos permita identificar procesos de oxidación-reducción.

Así, en la reacción, $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, los números de oxidación de los elementos implicados en ambos miembros no se alteran (+1 para el Na, -2 para el O, +5 para el N y +1 para el H). Por consiguiente, esta reacción no es un proceso redox.

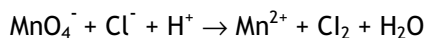
En la reacción, $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$, el cobre, sufre una variación en el número de oxidación de 0 (en el elemento Cu) a +2 (en la especie CuCl_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cobre. De otra parte, el cloro sufre una variación en el número de oxidación de 0 (en el Cl_2) a -1 (en el CuCl_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en cloro. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox. Así pues, el cobre se oxida y el cloro se reduce: ello implica que el cloro es el agente oxidante y el cobre el agente reductor.

En la reacción, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, el carbono pasa de un estado de oxidación -4, en el metano a +4 en el CO_2 , por lo que se trata de una reacción de oxidación. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.

Así pues, el CH_4 se oxida y el O_2 se reduce; ello implica que el O_2 es el agente oxidante y el CH_4 el agente reductor.

Cuestión 8

La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:



Indique, razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

- a) El Cl^- es el agente reductor.

- b) El MnO_4^- experimenta una oxidación.
 c) En la reacción, debidamente ajustada, se forman 4 moles de H_2O por cada mol de MnO_4^- .

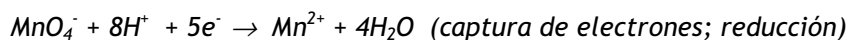
Solución

- a) **Cierto.** En la reacción dada, el átomo de cloro altera su número de oxidación de -1 (en el Cl^-) a 0 (en el Cl_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cloro acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:

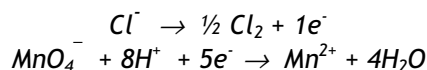


De otra parte, si una especie química pierde electrones, otra ha de ganarlos (reduciéndose). De ello se deduce que el agente reductor es la especie que **pierde** los electrones en un proceso redox.

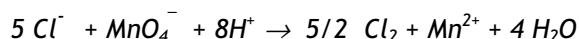
- b) **Falso.** En la reacción dada, el átomo de Mn altera su número de oxidación de +7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^- según la siguiente semirreacción de reducción:



- c) **Cierto.** Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda



Como puede observarse, en la reacción, debidamente ajustada, se forman también 4 moles de H_2O por cada mol de MnO_4^- .

Cuestión 9

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

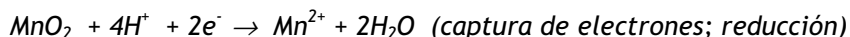
**Solución**

1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

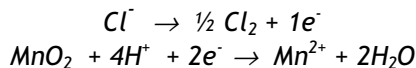
En la reacción dada, el átomo de cloro altera su número de oxidación de -1 (en el Cl^-) a 0 (en el Cl_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cloro acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:



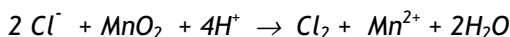
De otra parte, en la reacción dada, el átomo de Mn altera su número de oxidación de +4 (en el MnO_2) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_2 según la siguiente semirreacción de reducción:



2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda

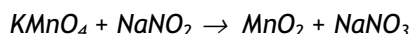


Cuestión 10

El permanganato de potasio (KMnO_4) reacciona con el nitrito de sodio (NaNO_2) en medio básico obteniéndose dióxido de manganeso (II) y nitrato de sodio (NaNO_3). Ajuste la reacción redox por el método del ion-electrón:

Solución

En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:

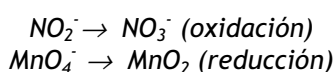


- 1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

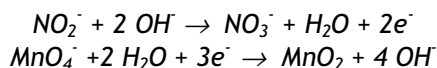
En la reacción establecida, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +3 (en el NaNO_2) a +5 (en el NaNO_3). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie NO_2^- a NO_3^- .

De otra parte, en la misma reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el KMnO_4) a +4 (en el MnO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie KMnO_4 a MnO_2 .

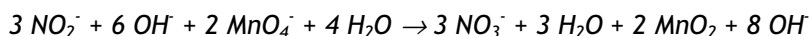
- 2) Identificadas las especies que se oxidan y las que se reducen, se procede a escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción, sin ajustar:



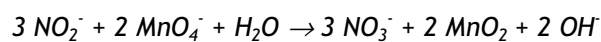
- 3) Se ajusta los átomos de las semirreacciones redox añadiendo iones OH^- (medio básico) para el ajuste de los átomos de oxígeno y moléculas de H_2O para el ajuste de los átomos de hidrógeno, equilibrando las cargas eléctricas con electrones:



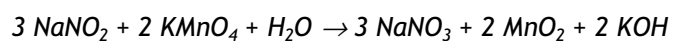
- 4) Se multiplica la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2 y se suman, eliminando los electrones igualados:



- 5) Se compensan en ambos miembros las moléculas de H_2O y los iones OH^- quedando la siguiente reacción en su forma iónica ajustada:



- 6) Finalmente, se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta los iones que intervienen en la reacción (por ejemplo, Na^+ , K^+ , etc.):



RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 11

Si se introduce una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cobre(II), CuSO_4 , se observa que el cobre se deposita en la lámina, se pierde el color azul de la disolución y la lámina de cinc se disuelve.

- Explique, razonadamente, este fenómeno.
- Escriba las reacciones observadas.

Solución

a) y b) Teniendo en cuenta la descripción fenomenológica del proceso descrito, podemos establecer que se producen las siguientes semirreacciones redox:

$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ (dado que el Cu^{2+} de la disolución se deposita en la lámina de Zn perdiéndose el color azul de la disolución acuosa de CuSO_4 lo que indica una pérdida de los iones de Cu^{2+}).

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (dado que la lámina de Zn metálico se disuelve lo que indica la pérdida masiva de átomos metálicos de Zn).

Cuestión 12

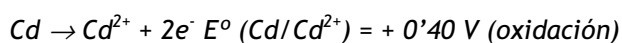
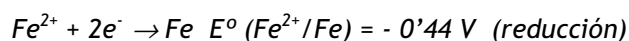
Explique mediante la correspondiente reacción, qué sucede cuando en una disolución de sulfato de hierro (II) se introduce una lámina de:

- Cd
- Zn

Datos. $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$.

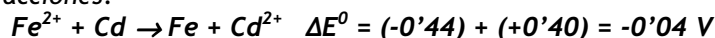
Solución

a) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:



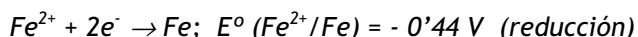
Obsérvese que se cambia el signo al cambiarla notación del par. Así, si el valor de $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ para la semirreacción de reducción, el valor de $E^\circ (\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}) = +0,40 \text{ V}$ para la semirreacción de oxidación.

Definida las semirreacciones posibles, el valor de ΔE^0 para la reacción global será la suma de los potenciales normales de los pares implicados en las semirreacciones:



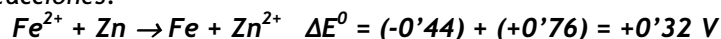
Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0 , y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 < 0$ lo que implica que $\Delta G^0 > 0$. Así pues, el proceso anterior no es espontáneo por lo que no se producirá ninguna transformación redox.

b) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:



Obsérvese que se cambia el signo al cambiarla notación del par. Así, si el valor de $E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ para la semirreacción de reducción, el valor de $E^0 (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0,76 \text{ V}$ para la semirreacción de oxidación.

Definida las semirreacciones posibles, el valor de ΔE^0 para la reacción global será la suma de los potenciales normales de los pares implicados en las semirreacciones:

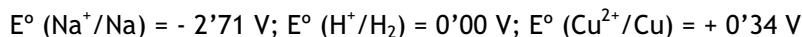


Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0 , y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$, lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.

Así pues, el proceso anterior es espontáneo por lo que en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que se deposite átomos de hierro en la barra de cinc y simultáneamente la pérdida de átomos de cinc desde la barra hasta la disolución en forma de iones Zn^{2+} .

Cuestión 13

A la vista de los siguientes potenciales de reducción estándar:



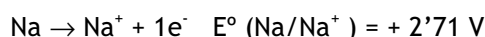
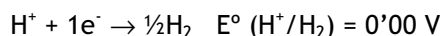
Razone:

- a) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

- b) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 M.
 c) Si el sodio metálico podrá reducir a los iones Cu(II).

Solución

- a) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

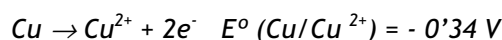
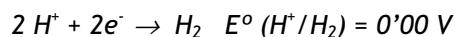


Para la reacción global, $\text{Na} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$, el $\Delta E^0 = (0'00) + (+2'71) = + 2'71 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.

Así pues, el proceso anterior es espontáneo por lo que en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que sí se desprenderá hidrógeno cuando se introduzca una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

- b) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

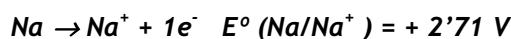


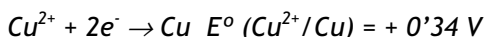
Para la reacción global, $\text{Cu} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$, el $\Delta E^0 = (0'00) + (- 0'34) = -0'34 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0 , y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 < 0$ lo que implica que $\Delta G^0 > 0$.

Por consiguiente, el proceso anterior no es espontáneo por lo que no se desprenderá hidrógeno cuando se introduzca una barra de cobre en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

- c) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:





Para la reacción global, $2 \text{Na} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{Cu}$, el $\Delta E^\circ = (+2'71) + (+0'34) = +3'05 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG° , y el valor y signo de ΔE° podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^\circ > 0$ lo que implica que $\Delta G^\circ < 0$. En consecuencia, el proceso anterior es espontáneo por lo que el sodio metálico sí podrá reducir a los iones Cu(II) a cobre metálico.

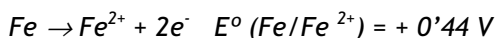
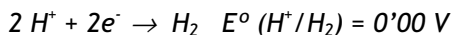
Cuestión 14

- a) ¿Reaccionará una disolución acuosa de ácido clorhídrico con hierro metálico?
 b) ¿Reaccionará una disolución acuosa de ácido clorhídrico con cobre?
 c) ¿Qué ocurrirá si se añaden limaduras de hierro a una disolución de Cu^{2+} . Justifique las respuestas.

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0'44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0'00 \text{ V}$.

Solución

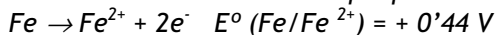
- a) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

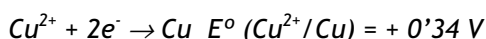


Para la reacción global, $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$, el $\Delta E^\circ = (0'00) + (+0'44) = +0'44 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG° y el valor y signo de ΔE° podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^\circ > 0$ lo que implica que $\Delta G^\circ < 0$. Por tanto, el proceso anterior es espontáneo por lo que una disolución acuosa de ácido clorhídrico sí reaccionará con hierro metálico desprendiéndose hidrógeno cuando se introduzca una barra de hierro en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

- b) Este apartado ha sido resuelto en la cuestión 13 apartado b).
 c) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:





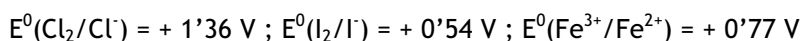
Para la reacción global, $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, el $\Delta E^0 = (+ 0'44) + (+ 0'34) = + 0'78 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0 , y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.

De aquí que el proceso anterior es espontáneo por lo que, en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que las limaduras de hierro metálico reducirán a los iones Cu(II) a cobre metálico.

Cuestión 15

A partir de los valores de potenciales de reducción estándar siguientes:

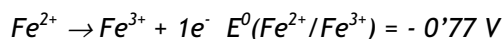
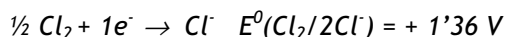


Indique, razonando la respuesta:

- Si el cloro puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} .
- Si el yodo puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} .

Solución

a) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

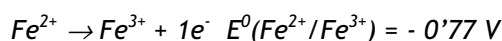
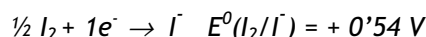


Para la reacción global, $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$, el $\Delta E^0 = (+ 1'36) + (- 0'77) = + 0'59 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.

Por consiguiente, el proceso anterior es espontáneo por lo que, en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que el cloro reaccione con iones Fe^{2+} y los transforme en Fe^{3+} .

b) Estimemos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:



Para la reacción global, $\frac{1}{2} I_2 + Fe^{2+} \rightarrow I^- + Fe^{3+}$, el $\Delta E^0 = (+ 0'54) + (- 0'77) = - 0'23 \text{ V}$

A partir de la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 < 0$ lo que implica que $\Delta G^0 > 0$.

Por tanto, el proceso anterior no es espontáneo por lo que el yodo no reaccionará con iones Fe^{2+} y no podrá transformarlos en Fe^{3+} .

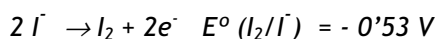
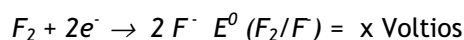
Cuestión 16

Se sabe que el flúor desplaza al yodo de los yoduros para formar el fluoruro correspondiente.

- a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar.
 b) Sabiendo que $E^0(I_2/I^-) = + 0'53 \text{ V}$, justifique cuál de los tres valores de E^0 siguientes: $+ 2'83 \text{ V}$; $+ 0'53 \text{ V}$ y $- 0'47 \text{ V}$, corresponderá al par F_2/F^- .

Solución

- a) Las semirreacciones redox que tienen lugar son:



- b) Para la reacción global, $F_2 + 2 I^- \rightarrow 2 F^- + I_2$, el $\Delta E^0 = (x \text{ Voltios}) + (- 0'53 \text{ V})$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0 , y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada tenga lugar, se deberá de cumplir que $\Delta E^0 > 0$ para que $\Delta G^0 < 0$.

Con esta condición el proceso anterior sería espontáneo. Ahora bien, para que $\Delta E^0 = [(x \text{ Voltios}) + (- 0'53 \text{ V})]$ sea mayor que 0, se deberá de cumplir que el valor de $x \text{ Voltios}$ asignados al par F_2/F^- sea positivo y mayor que $0'53 \text{ V}$.

Así pues, de los tres valores dados el que cumple esa condición es $+ 2'83 \text{ V}$ que corresponderá al E^0 del par F_2/F^- .

Cuestión 17

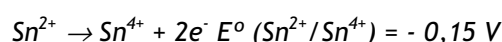
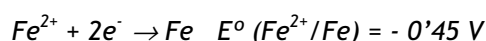
Se construye una pila con los pares Fe^{2+}/Fe y $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

- a) Indique qué par actúa como ánodo, qué par actúa como cátodo y escriba las reacciones que tienen lugar en cada electrodo.
 b) Calcule la f.e.m. de la pila.

Datos: $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,45 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

Solución

a) Las semirreacciones redox que tienen lugar son:

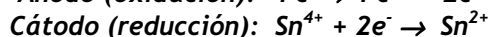
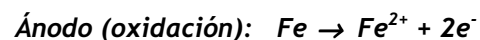


Para la reacción global, $\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Fe} + \text{Sn}^{4+}$, el $\Delta E^\circ = (-0,45) + (-0,15) = -0,60 \text{ V}$

Como $\Delta E^\circ < 0$, implica que $\Delta G^\circ > 0$.

Por tanto, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha no es espontáneo. El proceso espontáneo que ocurrirá en esta pila será el opuesto al considerado, es decir: $\text{Fe} + \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$ para el cual $\Delta E^\circ = +0,60 \text{ V}$.

Así pues se puede establecer que los procesos que tienen lugar son:



b) Teniendo en cuenta el cálculo realizado en el apartado anterior, la f.e.m. de la pila formada será de $0,60 \text{ V}$.

Cuestión 18

Dados los potenciales de reducción estándar:

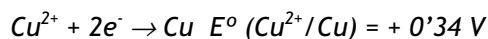
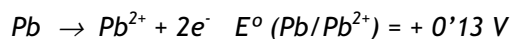


- a) Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que puede formarse con esos pares.

- b) Calcule la fuerza electromotriz de la pila formada e indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.

Solución

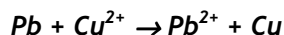
- a) Las semirreacciones redox que tienen lugar son:



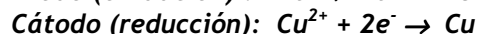
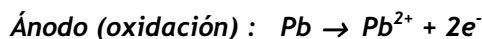
Para la reacción global, $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$, el $\Delta E^\circ = (+ 0'13) + (+ 0'34) = + 0'47 \text{ V}$

Al ser $\Delta E^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$.

En consecuencia, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo y, por consiguiente, la reacción que ocurrirá en esta pila será:

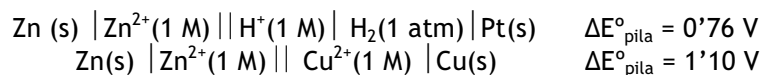


- b) A partir del cálculo realizado en el apartado anterior, la f.e.m. de la pila formada será de 0'47 V. Asimismo, se puede establecer que los procesos que tienen lugar son:



Cuestión 19

Sabiendo que:

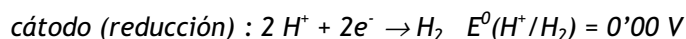
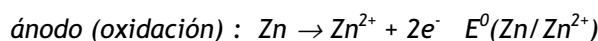


Calcule los siguientes potenciales normales de reducción:

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

Solución

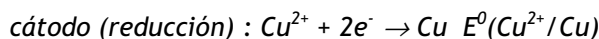
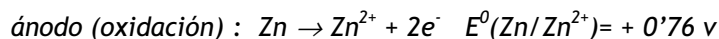
- a) Teniendo en cuenta la notación de la pila, las semirreacciones redox que tienen lugar en la primera pila son:



Como $\Delta E^0_{\text{pila}} = 0'76 \text{ V} = E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + 0'00$. De donde se deduce que $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = + 0'76 \text{ V}$.

Así pues el $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0'76 \text{ V}$.

- b) De la notación de la pila, las semirreacciones redox que tienen lugar en la segunda pila son:



Como $\Delta E^0_{\text{pila}} = 1'10 \text{ V} = E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = (+ 0'76) + E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

De donde se deduce que $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 1'10 - 0'76 = + 0'34 \text{ V}$.

Cuestión 20

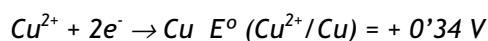
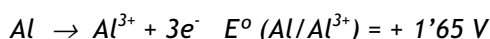
Se construye una pila, en condiciones estándar, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio.

- a) Indique razonadamente cuál es el cátodo y cuál el ánodo.
b) Escriba el diagrama de la pila y calcule la f.e.m de la misma.

Datos. $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$; $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1'65 \text{ V}$.

Solución

- a) Consideremos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:

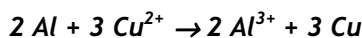


Para la reacción global:

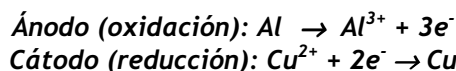


Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.

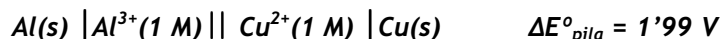
Así pues el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:



Asimismo, se puede establecer:



- b) A partir de los resultados deducidos en el apartado anterior y el convenio para la notación de las pilas, el diagrama de esta pila y su f.e.m. será:



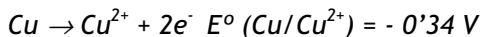
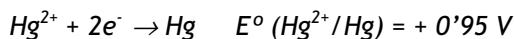
Cuestión 21

Con los pares Hg^{2+}/Hg y Cu^{2+}/Cu , cuyos potenciales de reducción estándar son, respectivamente, 0,95 V y 0,34 V, se construye una pila electroquímica.

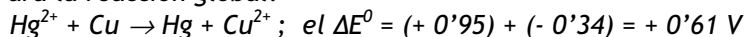
- Escriba las semirreacciones y la reacción global.
- Indique el electrodo que actúa como ánodo y el que actúa como cátodo.
- Establezca el diagrama de la pila y calcule la fuerza electromotriz de la pila.

Solución

- a) Consideremos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:

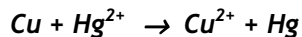


Para la reacción global:

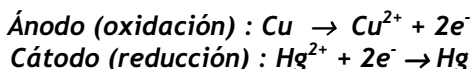


Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG° y el valor y signo de ΔE° podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^{\circ} > 0$ lo que implica que $\Delta G^{\circ} < 0$.

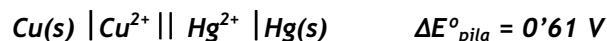
Por tanto, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:



b) De los resultados obtenidos en el apartado anterior a) se puede establecer:



c) Teniendo en cuenta los resultados deducidos en el apartado a) y el convenio para la notación de las pilas, el diagrama de esta pila y su f.e.m. será:



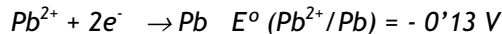
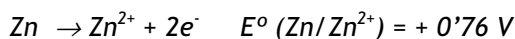
Cuestión 22

Dados los potenciales normales de reducción $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0'13 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'76 \text{ V}$

- Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se puede formar.
- Indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.
- Establezca el diagrama de la pila y calcule la fuerza electromotriz de la misma.

Solución

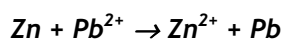
a) Estimemos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:



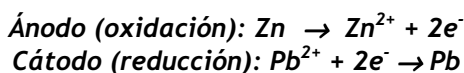
Para la reacción global, $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$, el $\Delta E^\circ = (+0'76) + (-0'13) = +0'63 \text{ V}$

Puesto que $\Delta E^\circ > 0$, implica que $\Delta G^\circ < 0$.

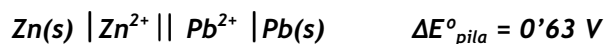
Así pues, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:



b) De los resultados anteriores (apartado primero) se puede establecer:



- c) Teniendo en cuenta los resultados deducidos en el apartado a) y el convenio para la notación de las pilas, el diagrama de esta pila y su f.e.m. será:



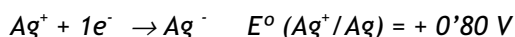
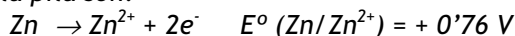
Cuestión 23

Se dispone de dos electrodos, uno de Zn y otro de Ag, sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones Zn^{2+} y Ag^+ . Los potenciales de reducción estándar son: $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0'80 \text{ V}$. Indique, razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

- La plata es el cátodo y el cinc el ánodo.
- El potencial de la pila que se forma es 0'04 V.
- En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.

Solución

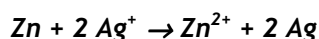
- a) **Verdadera.** Consideremos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:



Para la reacción global, $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$, el $\Delta E^{\circ} = (+0'76) + (+0'80) = +1'56 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG° y el valor y signo de ΔE° podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^{\circ} > 0$ lo que implica que $\Delta G^{\circ} < 0$.

De aquí que el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:



Ello implica en relación con la afirmación establecida, que la oxidación anódica ocurre en el electrodo de cinc y la reducción catódica en el electrodo de plata. Así pues la afirmación es verdadera.

- b) **Falsa.** Teniendo en cuenta el valor del potencial calculado en el apartado anterior, para la reacción global de la pila, se tiene que la f.e.m. es 1'56 V. Así pues, la afirmación de que el potencial de la pila es 0'04 V es falsa.

- c) *Falsa. Puesto que por convenio, en el ánodo ocurre la oxidación, la afirmación establecida es falsa.*

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

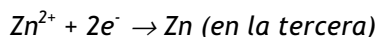
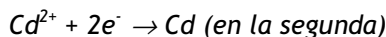
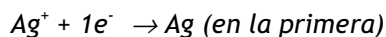
Cuestión 24

Tres cubas electrolíticas conectadas en serie, contienen disoluciones acuosas de AgNO_3 la primera, de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ la segunda y de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ la tercera. Cuando las tres cubas son atravesadas por la misma cantidad de corriente, justifique si serán ciertas o no las siguientes afirmaciones:

- En el cátodo se depositará la misma masa en las tres cubas.
- En las cubas segunda y tercera se depositará el doble número de equivalentes gramo que en la primera.
- En las cubas segunda y tercera se depositarán la misma cantidad de sustancia.

Solución

- a) **Falsa.** Las semirreacciones que tendrán lugar en el cátodo de las cubas (reducciones) serán:



La 2ª ley de Faraday establece que: “para una determinada cantidad de electricidad la cantidad de sustancia depositada o liberada es directamente proporcional a su equivalente químico (M_{eq})”.

Como las tres sustancias tienen diferentes M_{eq} ello implica que la misma cantidad de electricidad depositará diferentes masas en cada cátodo. Así pues, la afirmación es falsa.

- b) **Falsa.** Se deposita el mismo número de equivalentes en las tres cubas, pues las atraviesan los mismos culombios.
- c) **Falsa.** Considerando que para una misma cantidad de electricidad la cantidad de sustancia depositada o liberada es proporcional a su equivalente químico, y teniendo en cuenta que los equivalentes químicos de las tres sustancias son diferentes, se deduce que esta afirmación es falsa.

Cuestión 25

Indique, razonadamente, los productos que se obtienen en el ánodo y en el cátodo de una celda electrolítica al realizar la electrolisis de los siguientes compuestos:

- a) Bromuro de cinc fundido (ZnBr_2)
- b) Disolución acuosa de HCl.
- c) Cloruro de níquel fundido (NiCl_2)

Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,09 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$.

Solución

Las semirreacciones que tendrán lugar en los electrodos de la celda electrolítica, para cada caso, serán:

- a) $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ reducción catódica (**se deposita Zn en el cátodo**).
 $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$ oxidación anódica (**se libera bromo en el ánodo**).

El potencial de la reacción global es $E^\circ = (-0,76 \text{ V}) + (-1,09 \text{ V}) = -1,85 \text{ V}$.

- b) $2 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ reducción catódica (**se libera H_2 en el cátodo**).
 $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ oxidación anódica (**se libera cloro en el ánodo**).

El potencial de la reacción global es $E^\circ = (0,00 \text{ V}) + (-1,36 \text{ V}) = -1,36 \text{ V}$.

- c) $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ reducción catódica (**se deposita Ni en el cátodo**).
 $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ oxidación anódica (**se libera cloro en el ánodo**).

El potencial de la reacción global es $E^\circ = (-0,25 \text{ V}) + (-1,36 \text{ V}) = -1,61 \text{ V}$.

Como se observa, en los tres casos las reacciones que tienen lugar no son espontáneas, dado que los potenciales de las reacciones globales son negativos, $\Delta E^\circ < 0$, lo que implica que $\Delta G^\circ > 0$ para las reacciones consideradas.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 1

Dada la siguiente reacción: $\text{As} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{NO}$

- Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
- Calcule el número de moléculas de NO que se pueden obtener a partir de 1'2 moles de As.

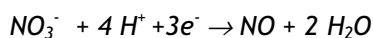
Solución

- En primer lugar, por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

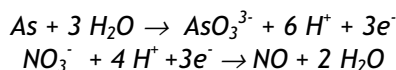
En la reacción establecida, el átomo de arsénico altera su número de oxidación de 0 (en el As) a +3 (en el H_3AsO_3). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el arsénico acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:



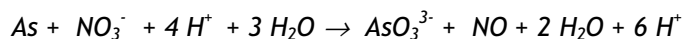
En la reacción establecida, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +5 (en el NO_3^-) a +2 (en el NO). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie HNO_3 a NO según la semirreacción:



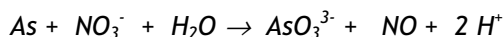
Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, y el número de electrones transferidos en cada semirreacción es el mismo, se procede a sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro. Así, queda la siguiente ecuación:



Las moléculas de H_2O y los iones H^+ que aparecen en ambas semirreacciones en los dos miembros se compensan, quedando la reacción siguiente en su forma iónicas:



- b) A partir de la estequiometría de la ecuación, se establece que 1 mol de As produce un mol de NO. Así pues con 1'2 moles de As se obtendrá 1'2 moles de NO. Teniendo en cuenta que 1 mol de cualquier especie contiene el número de Avogadro de la misma especie, en 1'2 moles de NO habrá el siguiente número de moléculas de NO:

$$n = 1'2 \times 6'023 \times 10^{23} = 7'227 \times 10^{23} \text{ moléculas de NO}$$

Problema 2

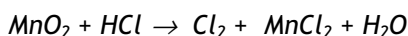
Cuando el óxido de manganeso(IV) reacciona con ácido clorhídrico se obtiene cloro, cloruro de manganeso(II) y agua.

- a) Ajuste esta reacción por el método del ion-electrón.
 b) Calcule el volumen de cloro, medido a 20°C y 700 mm de mercurio de presión, que se obtiene cuando se añade un exceso de ácido clorhídrico sobre 20 g de un mineral que contiene un 75% en peso de riqueza en dióxido de manganeso.

Datos. $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: O = 16; Mn = 55.

Solución

- a) En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:

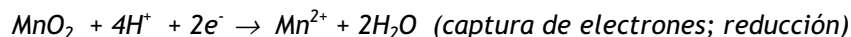


- 1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

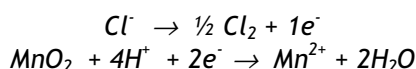
En la reacción establecida, el átomo de cloro altera su número de oxidación de -1 (en el HCl) a 0 (en el Cl_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cloro acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:



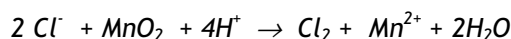
De otra parte, en la misma reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +4 (en el MnO_2) a +2 (en el MnCl_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_2 según la siguiente semirreacción de reducción:



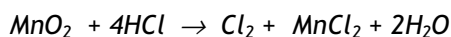
- 2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la siguiente ecuación:



- 3) Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies HCl de los reactivos, y que el cloro está presente en los reactivos como Cl_2 y MnCl_2 .



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el MnO_2 y el HCl que según la reacción ajustada deben estar en la siguiente relación estequiométrica: $\text{MnO}_2 : 4\text{HCl}$. Como el HCl se añade en exceso, los cálculos los hacemos para el reactivo limitante, en este caso el MnO_2 .

Calculemos el número de moles de MnO_2 contenidos en los 20 g del mineral. Para ello, tenemos en cuenta la masa molecular del MnO_2 y la riqueza en MnO_2 del mineral:

$$M_m(\text{MnO}_2) = [55 + (16 \times 2)] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{masa de MnO}_2 \text{ en el mineral} = 0,75 \times 20 \text{ g} = 15 \text{ g}$$

moles de MnO_2 en el mineral = $15 \text{ g} / 87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0'172$ moles de MnO_2
 En la reacción ajustada la relación estequiométrica entre el MnO_2 y el Cl_2 es 1:1.

Así pues el número de moles disponibles de MnO_2 = número de moles de Cl_2 que se obtiene.

Haciendo uso de la ecuación de los gases perfectos: $P\cdot V = n\cdot R\cdot T$, podemos determinar el volumen de cloro obtenido en las condiciones del problema.

$$P = 700 \text{ mm de Hg} / 760 \text{ mm}\cdot\text{atm}^{-1} = 0'921 \text{ atm}$$

$$n = \text{número de moles de } \text{Cl}_2 = 0'172 \text{ moles}$$

$$T = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$$

$$R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Despejando V de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de n , R , T y P , se obtiene el volumen de cloro obtenido:

$$V(\text{Cl}_2) = 4'48 \text{ litros de } \text{Cl}_2 \text{ medido a } 700 \text{ mm de Hg y } 20^\circ\text{C}$$

Problema 3

El yodo (I_2) reacciona con el ácido nítrico diluido formando ácido yódico (HIO_3) y dióxido de nitrógeno.

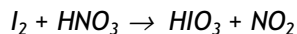
a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.

b) Calcule los gramos de yodo y de ácido nítrico necesarios para obtener 2 litros de NO_2 (g) medidos en condiciones normales.

Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16; I = 127.

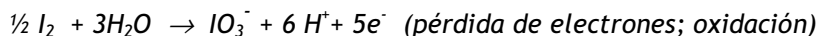
Solución

a) En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:

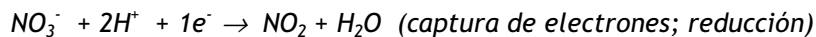


1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

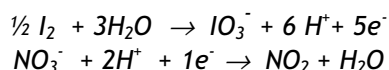
En la reacción establecida, el átomo de yodo altera su número de oxidación de 0 (en el I_2) a +5 (en el HIO_3). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el yodo acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:



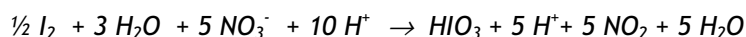
De otra parte, en la misma reacción, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +5 (en el HNO_3) a +4 (en el NO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie NO_3^- según la siguiente semirreacción de reducción:



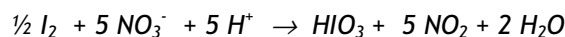
- 2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 1 y la de reducción por 5. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:



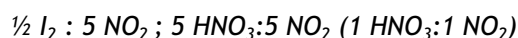
- 3) Las moléculas de H_2O y los iones H^+ que aparecen en ambas semirreacciones en los dos miembros se compensan, quedando la reacción siguiente:



- 4) Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies HNO_3 de los reactivos, quedando la siguiente reacción molecular ajustada:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el I_2 y el HNO_3 que según la reacción ajustada deben estar en la siguiente relación estequiométrica con el producto (NO_2) obtenido:



A partir de los datos del problema, calculemos el número de moles de NO_2 que se desea obtener. Para ello hay que tener en cuenta que un mol de cualquier

sustancia en fase gas, ocupa un volumen de 22'4 litros en condiciones normales.

$$\text{Número de moles de NO}_2 = 2 \text{ L} / 22'4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} = 0'089 \text{ moles de NO}_2$$

Calculemos las masas moleculares del I_2 y del HNO_3 :

$$M_m(I_2) = 2 \times 127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 254 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_m(HNO_3) = [1 + 14 + (3 \times 16)] \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A partir de los datos anteriores y teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas que guardan entre sí los reactivos con el producto NO_2 , se determina los gramos de I_2 y de HNO_3 que se pide, de la forma siguiente:

i) gramos de yodo: $\frac{1}{2} I_2 / 5 NO_2 = x \text{ moles de } I_2 / 0'089 \text{ moles de } NO_2$

$$x = 0'0089 \text{ moles de } I_2 ; 0'0089 \text{ moles} \times 254 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2'260 \text{ g de } I_2$$

ii) gramos de HNO_3 : $1 HNO_3 : 1 NO_2 = y \text{ moles de } HNO_3 / 0'089 \text{ moles de } NO_2$

$$y = 0'089 \text{ moles de } HNO_3 ; 0'089 \text{ moles} \times 63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 5'607 \text{ g de } HNO_3$$

Problema 4

El I_2O_5 oxida al CO, gas muy tóxico, a dióxido de carbono en ausencia de agua, reduciéndose él a I_2 .

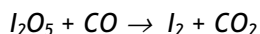
a) Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcule los gramos de I_2O_5 necesarios para oxidar 10 litros de CO que se encuentran a 75°C y 700 mm de mercurio de presión.

Datos. $R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: C = 12; O = 16; I = 127.

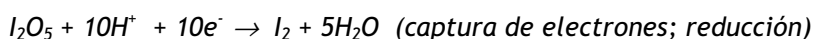
Solución

a) En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:

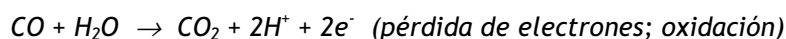


1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

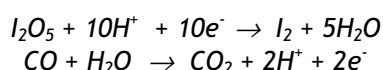
En la reacción establecida, el átomo de yodo altera su número de oxidación de +5 (en el I_2O_5) a 0 (en el I_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie I_2O_5 según la siguiente semirreacción de reducción:



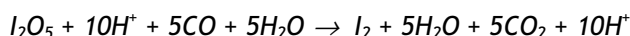
De otra parte, en la misma reacción, el átomo de carbono altera su número de oxidación de +2 (en el CO) a +4 (en el CO₂). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie CO según la siguiente semirreacción de oxidación:



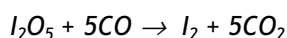
- 2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:



- 3) Las moléculas de H₂O y los iones H⁺ que aparecen en ambas semirreacciones en los dos miembros se compensan, quedando la reacción siguiente en su forma molecular:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el I₂O₅ y el CO que según la reacción ajustada están en la siguiente relación estequiométrica: 1 I₂O₅ : 5 CO

Calculemos los moles de CO que se corresponden con los 10 litros de CO medido a 75°C y 700 mm de Hg. Para ello hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, usando los valores siguientes:

$$\begin{aligned} P &= 700 \text{ mm de Hg} / 760 \text{ mm} \cdot \text{atm}^{-1} = 0'921 \text{ atm} \\ V &= 10 \text{ L} \\ T &= 75^\circ\text{C} = 348 \text{ K} \\ R &= 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Despejando n de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P, V, T y R se obtiene el número de moles de CO :

$$n = 0'322 \text{ moles de CO}$$

A partir de la relación entre el número de moles de I_2O_5 y de CO ($1 \text{ I}_2\text{O}_5 : 5 \text{ CO}$) calculamos el número de moles de I_2O_5 que se necesitan para oxidar 10 L de CO en las condiciones del problema, teniendo en cuenta la masa molar del I_2O_5 ($M_m = 334 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$\text{moles de I}_2\text{O}_5 : 1 \text{ I}_2\text{O}_5 / 5 \text{ CO} = x \text{ moles de I}_2\text{O}_5 / 0'322 \text{ moles de CO}$$

$$x = 0'0644 \text{ moles de I}_2\text{O}_5 ; 0'0644 \text{ moles} \times 334 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 21'51 \text{ g de I}_2\text{O}_5$$

Problema 5

El monóxido de nitrógeno gaseoso (NO) se prepara por reacción del cobre metálico con ácido nítrico, obteniéndose, además, nitrato de cobre (II) y agua.

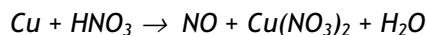
- Ajuste por el método del ion electrón la reacción anterior.
- ¿Cuántos moles de ácido y qué peso de cobre se necesitan para preparar 5 L de NO , medidos a 730 mm de mercurio y a la temperatura de 25°C ?

Datos. $R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masas atómicas: $\text{H} = 1$; $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16$; $\text{Cu} = 63'5$.

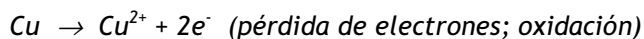
Solución

- En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:



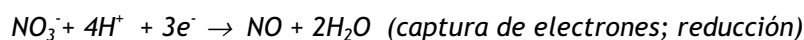
- Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

En la reacción establecida, el átomo de cobre cambia su número de oxidación de 0 (en el Cu) a +2 (en el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del cobre metálico, según la siguiente semirreacción de oxidación:

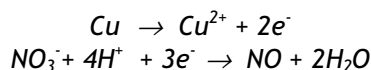


Asimismo, en la reacción establecida, el átomo de nitrógeno cambia su número de oxidación de +5 (en el HNO_3) a +2 (en el NO). Esta disminución del

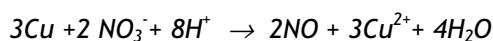
número de oxidación implica una reducción de la especie NO_3^- según la siguiente semirreacción de reducción:



- 2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:



- 3) Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies HNO_3 de los reactivos, y el Cu^{2+} se expresa como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ quedando la siguiente reacción molecular ajustada:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el cobre metálico y el ácido nítrico que según la reacción ajustada están en las siguientes relaciones estequiométricas con el NO de la reacción: 3 Cu : 2 NO y 8 HNO₃: 2 NO (o lo que es lo mismo, 4 HNO₃: 1 NO)

Calculemos los moles de NO que se corresponden con los 5 L de NO medido a 25°C y 730 mm de Hg. Para ello hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, usando los valores siguientes:

$$\begin{array}{l} P = 730 \text{ mm de Hg} / 760 \text{ mm} \cdot \text{atm}^{-1} = 0'960 \text{ atm} \\ V = 5 \text{ L} \\ T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \\ R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

Despejando n de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P, V, T y R se obtiene el número de moles de CO :

$$n = 0'196 \text{ moles de NO}$$

A partir de las relaciones estequiométricas establecidas entre el número de moles de los reactivos Cu y HNO_3 y del producto NO calculamos el número de moles de cobre metálico y de ácido nítrico, que se necesitan para preparar los 5 litros de NO en las condiciones del problema; teniendo en cuenta la masa atómica molar del Cu ($M_a = 63'5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculamos los gramos de cobre.

$$\text{i) moles de HNO}_3: 4 \text{ HNO}_3 / 1 \text{ NO} = x \text{ moles de HNO}_3 / 0'196 \text{ moles de NO}$$

$$x = 0'784 \text{ moles de HNO}_3$$

$$\text{ii) gramos de Cu : } 3 \text{ Cu} / 2 \text{ NO} = y \text{ moles de Cu} / 0'196 \text{ moles de NO}$$

$$y = 0'294 \text{ moles de Cu ; } 0'294 \text{ moles} \times 63'5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 18'67 \text{ g de cobre metálico}$$

Problema 6

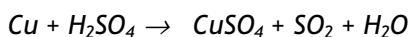
El ácido sulfúrico reacciona con cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.

- Ajuste, por el método del ión electrón, la reacción molecular.
- ¿Qué masa de sulfato de cobre (II) se puede preparar por la acción de 2 mL de ácido sulfúrico del 96% de riqueza en peso y densidad 1,84 g/mL sobre cobre en exceso?

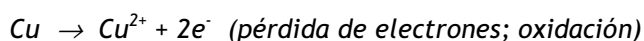
Datos. Masas atómicas: $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$; $\text{S} = 32$; $\text{Cu} = 63,5$.

Solución

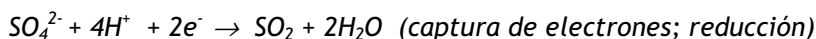
- En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:



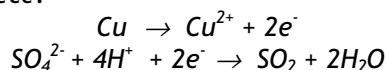
- Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen. En la reacción establecida, el átomo de cobre altera su número de oxidación de 0 (en el Cu) a +2 (en el CuSO_4). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del cobre metálico, según la siguiente semirreacción de oxidación:



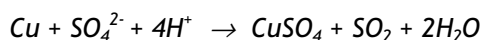
De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de +6 (en el H_2SO_4) a +4 (en el SO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie SO_4^{2-} según la siguiente semirreacción de reducción:



- 2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Se observa que el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, siendo el número de electrones transferidos el mismo en cada semirreacción. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:



- 3) Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies H_2SO_4 de los reactivos, y el Cu^{2+} se expresa como CuSO_4 quedando la siguiente reacción molecular ajustada:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el cobre metálico en exceso y el ácido sulfúrico que según la reacción ajustada guarda la siguiente relación estequiométrica con el CuSO_4 de la reacción: $2 \text{H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{CuSO}_4$.

El siguiente paso es determinar el número de moles de H_2SO_4 contenidos en los 2 mL del ácido de la especificación dada.

Como la densidad del ácido es $1'84 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, la masa de H_2SO_4 será:

$$M = 1'84 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} \times 2 \text{ mL} = 3'68 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Como la riqueza del ácido es del 75 % en peso, la masa de H_2SO_4 puro contenida en 3'68 g será:

$$m = 0'75 \times 3'68 \text{ g} = 2'76 \text{ g}$$

A partir de la masa molecular del H_2SO_4 ($M_m = 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculamos los moles de H_2SO_4 .

$$\text{Número de moles de } \text{H}_2\text{SO}_4 = 2,76 \text{ g} / 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,028 \text{ moles}$$

Con el número de moles de H_2SO_4 y teniendo en cuenta la relación estequiométrica $2 \text{ H}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4$, calculamos el número de moles de CuSO_4 :

$$\text{moles de } \text{CuSO}_4: 2 \text{ H}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ CuSO}_4 = 0,028 \text{ moles de } \text{H}_2\text{SO}_4 / n \text{ moles de } \text{CuSO}_4$$

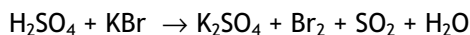
$$n = 0,014 \text{ moles de } \text{CuSO}_4$$

A partir de la masa molecular del CuSO_4 ($M_m = 159,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculamos la masa de CuSO_4 :

$$\text{masa de } \text{CuSO}_4 = 0,014 \text{ moles} \times 159,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2,233 \text{ gramos de } \text{CuSO}_4$$

Problema 7

El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio según la reacción:



- Ajuste, por el método del ion electrón, la reacción anterior.
- Calcule el volumen de bromo líquido (densidad $2,92 \text{ g/mL}$) que se obtendrá al tratar $90,1 \text{ g}$ de bromuro de potasio con suficiente cantidad de ácido sulfúrico.

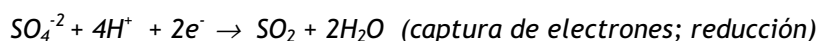
Datos. Masas atómicas: $\text{K} = 39$; $\text{Br} = 80$.

Solución

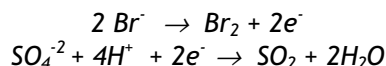
- Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.
En la reacción establecida, el átomo de bromo altera su número de oxidación de -1 (en el KBr) a 0 (en el Br_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del Br^- , según la siguiente semirreacción de oxidación:



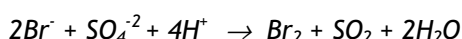
De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de $+6$ (en el H_2SO_4) a $+4$ (en el SO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie SO_4^{2-} según la siguiente semirreacción de reducción:



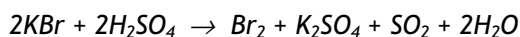
- 2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Se observa que el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, siendo el número de electrones transferidos el mismo en cada semirreacción. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:



- 3) Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies H_2SO_4 de los reactivos, quedando la siguiente reacción molecular ajustada:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el ácido sulfúrico en exceso y el KBr que según la reacción ajustada guarda la siguiente relación estequiométrica con el Br_2 de la reacción: $2\text{KBr} : 1\text{Br}_2$.

El siguiente paso es determinar el número de moles de KBr contenidos en los 90'1 g de KBr.

A partir de la masa molecular del KBr ($M_m = 119\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculamos los moles de KBr:

$$\text{Número de moles de KBr} = 90'1\text{ g} / 119\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0'757\text{ moles}$$

Con el número de moles de KBr y teniendo en cuenta la relación estequiométrica:

$$2\text{KBr} / 1\text{Br}_2 = 0'757\text{ moles de KBr} / n\text{ moles de Br}_2$$

$$n = 0'3785\text{ moles de Br}_2$$

A partir de la masa molar del Br_2 ($M_m = 160\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculamos la masa de Br_2 :

$$\text{masa de Br}_2 = 0'3785\text{ moles} \times 160\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 60'56\text{ gramos de Br}_2$$

A partir del dato de la densidad del Br_2 líquido, calculamos el volumen del mismo:

$$V = 60'56 \text{ g} / 2'92 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 20'74 \text{ mL de } \text{Br}_2 \text{ líquido}$$

Problema 8

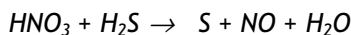
El ácido nítrico (HNO_3) reacciona con el sulfuro de hidrógeno (H_2S) dando azufre elemental (S), monóxido de nitrógeno (NO) y agua.

- Escriba y ajuste por el método del ion electrón la reacción correspondiente.
- Determine el volumen de H_2S , medido a 60°C y 1 atmósfera, necesario para que reaccione con 500 mL de HNO_3 0'2 M.

Dato: $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución

- En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:

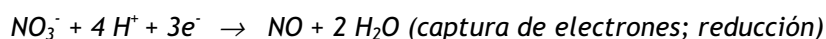


- Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

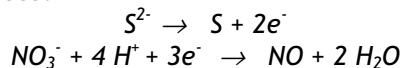
En la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de -2 (en el H_2S) a 0 (en el S). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie S^{2-} , según la siguiente semirreacción de oxidación:



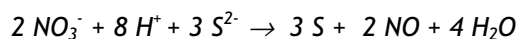
De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +5 (en el HNO_3) a +2 (en el NO). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie NO_3^- , según la siguiente semirreacción de reducción:



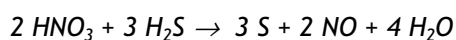
- Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:



- 3) Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado tanto al número de especies HNO_3 como de H_2S de los reactivos, quedando la siguiente reacción molecular ajustada:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el HNO_3 y el H_2S que según la reacción ajustada guardan entre sí la siguiente relación estequiométrica: $2 \text{HNO}_3 / 3 \text{H}_2\text{S}$.

El siguiente paso es determinar el número de moles de HNO_3 contenidos en los 500 mL del ácido de la especificación dada.

$$\text{Número de moles de HNO}_3 = 0,5 \text{ L} \times 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 0,1 \text{ mol}$$

Con el número de moles de HNO_3 y teniendo en cuenta la relación estequiométrica $2 \text{HNO}_3 : 3 \text{H}_2\text{S}$ calculamos el número de moles de H_2S :

$$\text{moles de H}_2\text{S}: 2 \text{HNO}_3 / 3 \text{H}_2\text{S} = 0,1 \text{ mol de HNO}_3 / n \text{ moles de H}_2\text{S}$$

Despejando el valor de n , se obtiene:

$$n = 0,15 \text{ moles de H}_2\text{S}$$

Para el cálculo del volumen de H_2S hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, usando los valores siguientes:

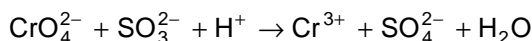
$$\begin{aligned} P &= 1 \text{ atm} \\ T &= 60^\circ\text{C} = 333 \text{ K} \\ n &= 0,15 \text{ moles de H}_2\text{S} \\ R &= 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Despejando V de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P, n, T y R se obtiene el volumen de H_2S :

$$V = 4,1 \text{ L de } H_2S$$

Problema 9

En medio ácido, el ion cromato oxida al ion sulfito según la ecuación:

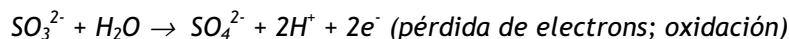


- Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.
- Si 25 mL de una disolución de Na_2SO_3 reaccionan con 28,1 mL de disolución 0,088 M de K_2CrO_4 , calcule la molaridad de la disolución de Na_2SO_3 .

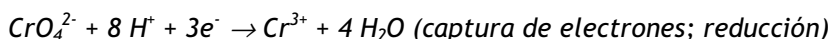
Solución

- Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

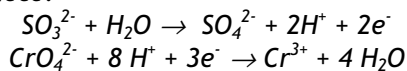
Así, en la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de +4 (en el SO_3^{2-}) a +6 (en el SO_4^{2-}). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie SO_3^{2-} , según la siguiente semirreacción de oxidación:



De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de cromo altera su número de oxidación de +6 (en el CrO_4^{2-}) a +3 (en el Cr^{3+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie CrO_4^{2-} , según la siguiente semirreacción de reducción:

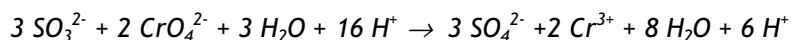


- Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:

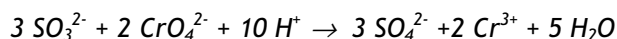


Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a

multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:



- 3) Compensando en ambos miembros las moléculas de H_2O y las especies H^+ , queda la siguiente reacción iónica ajustada:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría, relacionado con una valoración redox basada en la reacción del problema. En este caso los reactivos implicados son el SO_3^{2-} y el CrO_4^{2-} que de acuerdo con la reacción ajustada guardan entre sí la siguiente relación estequiométrica :
 $3 \text{SO}_3^{2-} : 2 \text{CrO}_4^{2-}$.

A partir de los datos del problema, calculamos los moles de CrO_4^{2-} consumidos en la valoración redox:

$$\text{Número de moles de } \text{CrO}_4^{2-} = 28,1 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,088 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 2,472 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Con el número de moles de CrO_4^{2-} y teniendo en cuenta la relación estequiométrica $3 \text{SO}_3^{2-} : 2 \text{CrO}_4^{2-}$, calculamos el número de moles de SO_3^{2-} :
 número de moles de SO_3^{2-} :

$$3 \text{SO}_3^{2-} / 2 \text{CrO}_4^{2-} = n \text{ moles de } \text{SO}_3^{2-} / 2,472 \times 10^{-3} \text{ moles } \text{CrO}_4^{2-}$$

Despejando el valor de n, se obtiene:

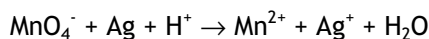
$$n = 3,708 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{SO}_3^{2-}$$

Para el cálculo de la molaridad M de la disolución de Na_2SO_3 , tenemos en cuenta el volumen que ha reaccionado.

$$M = 3,708 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{SO}_3^{2-} / 25 \times 10^{-3} \text{ L de disolución} = 0,148 \text{ M}$$

Problema 10

La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:



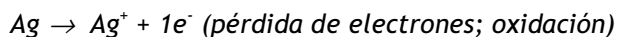
- a) Ajuste esta reacción por el método del ion electrón.
 b) Calcule los gramos de plata metálica que podría ser oxidada por 50 mL de una disolución acuosa de MnO_4^- 0,2 M.

Dato: Masa atómica, Ag = 108.

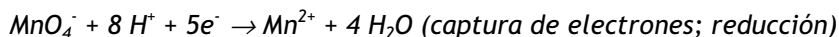
Solución

- a) Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

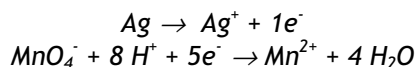
Así, en la reacción dada, el átomo de plata altera su número de oxidación de 0 (en la especie Ag) a +1 (en la especie Ag^+). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la plata metálica, según la siguiente semirreacción de oxidación:



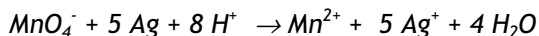
De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^- , según la siguiente semirreacción de reducción:



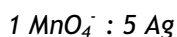
- 2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:



- b) Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son la plata metálica y el MnO_4^- que de acuerdo con la reacción ajustada guardan entre sí la siguiente relación estequiométrica:



A partir de los datos del problema, calculamos los moles de MnO_4^- consumidos en este proceso redox:

$$\text{Número de moles de MnO}_4^- = 50 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0'2 \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{ moles}$$

Con el número de moles de MnO_4^- y teniendo en cuenta la relación estequiométrica $\text{MnO}_4^- : 5 \text{ Ag}$, calculamos el número de moles de plata metálica que se oxidarían:

$$\text{número de moles de Ag: } 1 \text{ MnO}_4^- / 5 \text{ Ag} = 10^{-2} \text{ moles de MnO}_4^- / n \text{ moles de Ag}$$

Despejando el valor de n , se obtiene:

$$n = 5 \times 10^{-2} \text{ moles de Ag}$$

Para el cálculo de los gramos de plata, tenemos en cuenta la masa atómica de la plata:

$$m = 5 \times 10^{-2} \text{ moles de Ag} \times 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 5'4 \text{ gramos de Ag}$$

Problema 11

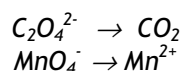
En una valoración, 31'25 mL de una disolución 0'1 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17'38 mL de una disolución de KMnO_4 de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a CO_2 y el permanganato a Mn^{2+} .

- Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.
- Calcule la concentración de la disolución de KMnO_4 .

Datos: Masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55.

Solución

- Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica:

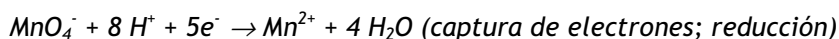


Ello nos permitirá identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

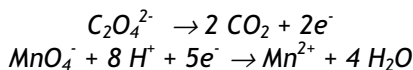
Así, en la reacción dada, el átomo de carbono altera su número de oxidación de +3 (en la especie $C_2O_4^{2-}$) a +4 (en la especie CO_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del $C_2O_4^{2-}$ hasta CO_2 , según la siguiente semirreacción de oxidación:



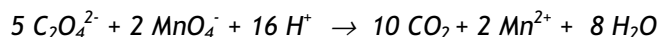
De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^- , según la siguiente semirreacción de reducción:



Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:



- b) Las relaciones estequiométricas entre las especies oxalato y permanganato ($5 C_2O_4^{2-} / 2 MnO_4^-$) de la ecuación anterior, nos permitirá resolver este apartado.

En primer lugar, calculemos los moles de oxalato consumidos en la reacción, mediante la siguiente expresión:

$$\text{Número de moles de } C_2O_4^{2-} = 31'25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0'1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 31'25 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Con el número de moles de $C_2O_4^{2-}$ y teniendo en cuenta la relación estequiométrica $5 C_2O_4^{2-} : 2 MnO_4^-$, calculamos el número de moles de MnO_4^- que se consumen en la valoración:

número de moles de MnO_4^- :

$$5 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-} / 2 \text{ MnO}_4^- = 31'25 \times 10^{-4} \text{ moles de C}_2\text{O}_4^{2-} / n \text{ moles de MnO}_4^-$$

Despejando el valor de n , se obtiene:

$$n = 1'25 \times 10^{-3} \text{ moles de MnO}_4^-$$

Para el cálculo de la concentración c de la disolución de KMnO_4 , tenemos en cuenta el volumen de disolución de KMnO_4 consumidos en la reacción:

$$1'25 \times 10^{-3} \text{ moles de MnO}_4^- = 17'38 \times 10^{-3} \text{ L} \times c \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1}$$

Despejando el valor de c , se obtiene:

$$c = 0'072 \text{ M}$$

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

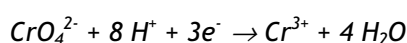
Problema 12

- a) Calcule la masa equivalente del K_2CrO_4 cuando la especie CrO_4^{2-} se reduce a Cr^{3+} en medio ácido (consulte el problema nº 9).
 b) Calcule la concentración de la disolución de $KMnO_4$ del problema nº 11, haciendo uso del concepto de equivalente químico.

Datos: Masas moleculares: $K_2CrO_4 = 294$; $KMnO_4 = 158$; $Na_2C_2O_4 = 134$

Solución

- a) La semirreacción de reducción ajustada es:



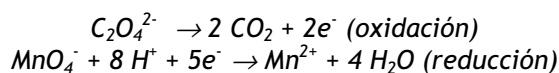
Así pues, 1 mol de cromato capta 3 moles de electrones, por tanto:

Masa equivalente $K_2CrO_4 = Masa\ molecular\ (K_2CrO_4) / moles\ de\ electrones = 294/3 = 98\ g \cdot equiv^{-1}$.

- b) Para resolver este problema haciendo uso del concepto de equivalente químico, emplearemos la expresión:

$$V_{ox} \cdot N_{ox} = V_{red} \cdot N_{red}$$

Las semirreacciones redox ajustadas a la que se refiere el problema nº 11, son:



El agente oxidante es el MnO_4^- . El $V_{ox} = 17'38\ mL$

El agente reductor es el $C_2O_4^{2-}$. El $V_{red} = 31'25\ mL$

Calculemos las masas equivalentes del agente oxidante y reductor:

$$M_{eq}(KMnO_4) = M_m(KMnO_4)/5 = 158/5 = 31'6\ g$$

$$M_{eq}(Na_2C_2O_4) = M_m(Na_2C_2O_4)/2 = 134/2 = 67\ g$$

Como la disolución del agente reductor es 0'1M, su normalidad será:

$$N_{red} = 134 \times 0'1/67 = 0'2$$

A partir de los datos anteriores se establece la igualdad:

$$17'38 \times N_{\text{ox}} = 31'25 \times 0'2$$

Despejando el valor de $N_{\text{ox}} = 0'359$

Para calcular la concentración molar, c , del agente oxidante procedemos de la forma siguiente:

$$N_{\text{ox}} = 158 \times c / 31'6 = 0'359$$

Despejando el valor de c se obtiene: $c = 0'072 \text{ M}$

Como puede observarse el valor de la concentración molar del agente oxidante obtenido por este procedimiento, coincide con el obtenido según la resolución del problema nº11.

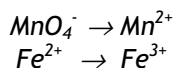
Problema 13

En medio ácido, el ion permanganato se reduce a ion manganeso (II) y oxida al ion hierro (II) a ion hierro (III).

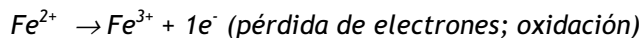
- Ajuste esta reacción por el método del ion-electrón.
- Calcule el volumen de una disolución 0'2 M de permanganato potásico que reacciona con 25 mL de una disolución 2 M de cloruro de hierro (II).

Solución

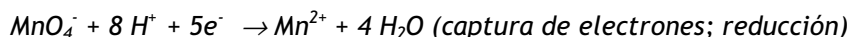
- Primeramente establezcamos las semirreacciones redox, que nos permita identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica y sin ajustar:



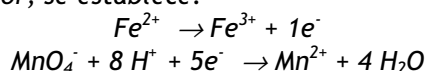
En la reacción dada, la especie Fe^{2+} altera su número de oxidación de +2 a +3 (en la especie Fe^{3+}). Este aumento del número de oxidación implica, como dice el enunciado, una oxidación del Fe^{2+} , según la siguiente semirreacción de oxidación:



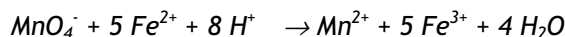
De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^- , según la siguiente semirreacción de reducción:



Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:



- b) Para resolver este apartado, tendremos en cuenta las relaciones estequiométricas establecida en la ecuación anterior entre los reactivos implicados. Así, la ecuación establece la siguiente relación molar:

$$(\text{MnO}_4^- / \text{Fe}^{2+}) = 1/5$$

Calculemos los moles de Fe^{2+} que han reaccionado en las condiciones del enunciado del problema. Así, como reaccionan 25 mL de una disolución 2 M de FeCl_2 , el número de moles de Fe^{2+} será:

$$25 \times 10^{-3} \times 2 = 50 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Fe}^{2+}$$

A partir de ese resultado y de la relación estequiométrica entre los reactivos, se establece:

$$(\text{MnO}_4^- / \text{Fe}^{2+}) = 1/5 = n \text{ moles de } \text{MnO}_4^- / 50 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Fe}^{2+}$$

Despejando n se obtiene: $n = 10^{-2}$ moles de KMnO_4

Teniendo en cuenta que $V \times M = \text{número de moles}$, se tiene: $V \times 0,2 = 10^{-2}$

de donde, $V = 0,05$ litros = 50 mL

Problema 14

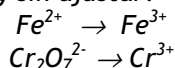
Para conocer la riqueza de un mineral de hierro se toma una muestra de 2,5 gramos del mismo. Una vez disuelto el hierro en forma Fe^{2+} , se valora, en medio ácido sulfúrico, con una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con lo que se consigue oxidar el Fe (II) a Fe (III), reduciéndose el dicromato a Cr (III).

- Ajuste la reacción iónica por el método del ion electrón.
- Si en la valoración se han gastado 32 mL de disolución 1 N de dicromato de potasio, determine el porcentaje en hierro que hay en la muestra.

Dato. Masa atómica: Fe = 56.

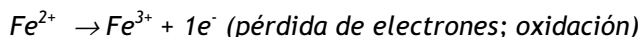
Solución

- Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica y sin ajustar:

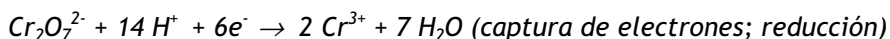


Ello nos permitirá identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

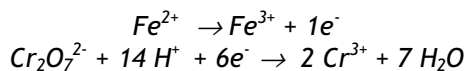
Así, en la reacción dada, la especie Fe^{2+} altera su número de oxidación de +2 a +3 (en la especie Fe^{3+}). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del Fe^{2+} , según la siguiente semirreacción de oxidación:



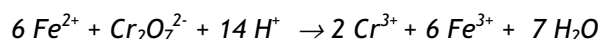
De otra parte, en esta reacción, el átomo de cromo altera su número de oxidación de +6 (en el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a +3 (en el Cr^{3+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, según la siguiente semirreacción de reducción:



Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 6 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:



- b) Para resolver este apartado podemos hacer uso del concepto de equivalente químico empleando la expresión:

$$V_{ox} \cdot N_{ox} = V_{red} \cdot N_{red}$$

El producto $V_{ox} \cdot N_{ox}$ nos permitirá obtener el número de equivalentes químico del hierro.

Así, $V_{ox} \cdot N_{ox} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 1 \text{ equivalente} \cdot \text{L}^{-1} = 32 \cdot 10^{-3}$ equivalentes de agente oxidante y por consiguiente también del agente reductor.

$$M_{eq}(\text{Fe}) = M_a(\text{Fe}) / 1 = 56 \text{ g} \cdot \text{equivalente}^{-1}$$

De aquí, la masa de hierro consumida en la valoración será.

$$M = 56 \text{ g} \cdot \text{equivalente}^{-1} \cdot 32 \cdot 10^{-3} \text{ equivalentes} = 1'792 \text{ g}$$

Como se partió de 2'5 g de un mineral de hierro (impuro), la riqueza en hierro de dicho mineral se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R = (1'792 / 2'5) \cdot 100 = 71'68 \%$$

Problema 15

Dada la reacción:

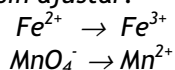


- Ajuste la reacción anterior por el método del ion-electrón.
- Calcule los mL de disolución 0'5 M de KMnO_4 necesarios para que reaccionen completamente con 2'4 g de FeSO_4 .

Datos. Masas atómicas: O = 16; S = 32; Fe = 56.

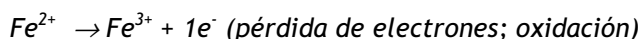
Solución

- a) Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica sin ajustar:

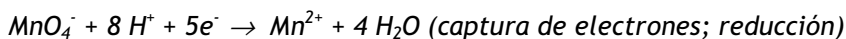


Ello nos permitirá identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

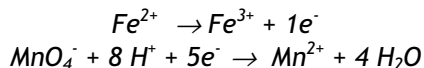
Así, en la reacción dada, la especie Fe^{2+} altera su número de oxidación de +2 a +3 [en la especie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]. Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del Fe^{2+} , según la siguiente semirreacción de oxidación:



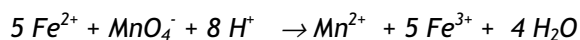
De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el KMnO_4) a +2 (en el MnSO_4). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^- , según la siguiente semirreacción de reducción:



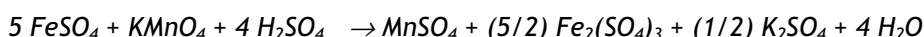
Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:



A partir de la ecuación iónica ajustada y teniendo en cuenta las especies que intervienen en la reacción dada, se obtiene:



Multiplicando toda la ecuación por 2, con el fin de expresar los coeficientes estequiométricos por números enteros, se obtiene:



- b) Resolveremos este apartado a partir de la ecuación de la reacción, debidamente ajustada. De esta manera, este apartado se reduce a un problema de estequiometría. Así, las relaciones estequiométricas entre las especies FeSO_4 y KMnO_4 ($10 \text{FeSO}_4/2 \text{KMnO}_4$) de la ecuación anterior, nos permitirá resolver este apartado.

En primer lugar, calculemos los moles de FeSO_4 que representan los 2'5 g de este reactivo.

Número de moles de $\text{FeSO}_4 = 2'5 \text{ g} / M_m(\text{FeSO}_4)$, siendo $M_m(\text{FeSO}_4)$ la masa molecular del sulfato de hierro(II).

Así, el número de moles de $\text{FeSO}_4 = 2'5 \text{ g} / 152 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{g} = 0'016$ moles de FeSO_4

Con el número de moles de FeSO_4 y teniendo en cuenta la relación estequiométrica ($10 \text{FeSO}_4/2 \text{KMnO}_4$), calculamos el número de moles de KMnO_4 que se consumen en la valoración:

Este número de moles de MnO_4^- viene dado por la expresión

$$10 \text{FeSO}_4/2 \text{KMnO}_4 = 0'016 \text{ moles de FeSO}_4/n \text{ moles de KMnO}_4$$

Despejando el valor de n, se obtiene:

$$n = 3'2 \cdot 10^{-3} \text{ moles de KMnO}_4$$

Para el cálculo del volumen de la disolución de KMnO_4 , tenemos en cuenta la concentración molar de disolución de KMnO_4 necesarios para que reaccionen completamente con los 2'5 g de FeSO_4 . Y mediante la siguiente relación de igualdad $V \times M = \text{número de moles de KMnO}_4$, despejamos el volumen requerido:

$$V(\text{L}) \times 0'5(\text{moles/L}) = 3'2 \times 10^{-3} \text{ moles de KMnO}_4$$

$$\text{Despejando V, se obtiene: } V = 6'4 \cdot 10^{-3} \text{ L (6'4 mL)}$$

Problema 16

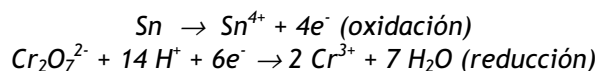
El estaño metálico, en presencia de ácido clorhídrico, es oxidado por el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a cloruro de estaño (IV) reduciéndose el dicromato a Cr (III).

- Ajuste, por el método del ion-electrón, la ecuación molecular completa.
- Calcule la riqueza en estaño de una aleación si un gramo de la misma una vez disuelta se valora, en medio ácido clorhídrico, con dicromato de potasio 0,1 M, gastándose 25 mL del mismo.

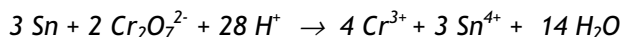
Dato. Masa atómica: Sn = 119

Solución

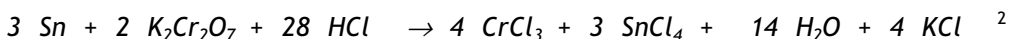
- Teniendo en cuenta el enunciado del problema, las semirreacciones (ajustadas) que tienen lugar en esta valoración redox son:



Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:



Para establecer la reacción global ajustada en su forma molecular, tenemos en cuenta las especies moleculares que participan en la reacción. Así, la especie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ participa como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y las especies H^+ como HCl. De esta manera la reacción molecular será:



²**NOTA:** Obsérvese que para balancear el número de especies de K^+ y de Cl^- hemos añadido en el segundo miembro 4 moles de KCl

b) Resolveremos este apartado a partir de la ecuación de la reacción, debidamente ajustada. Así, este apartado se reduce a un problema de estequiometría. De la ecuación molecular ajustada, se deduce que la relación estequiométrica entre las especies Sn y $K_2Cr_2O_7$ es (3 Sn / 2 $K_2Cr_2O_7$) lo que nos permitirá resolver este apartado.

En primer lugar, calculemos los moles de $K_2Cr_2O_7$ consumidos en la valoración.

$$\text{Número de moles de } K_2Cr_2O_7 = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \times 25 \times 10^{-3} L = 2,5 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Con el número de moles de $K_2Cr_2O_7$ y teniendo en cuenta la relación estequiométrica (3 Sn / 2 $K_2Cr_2O_7$), calculamos el número de moles de estaño metálico puro que se consumen en la valoración:

número de moles de Sn :

$$3 \text{ Sn} / 2 K_2Cr_2O_7 = n \text{ moles de Sn} / 2,5 \times 10^{-3} \text{ moles de } K_2Cr_2O_7$$

Despejando el valor de n, se obtiene:

$$n = 3,75 \times 10^{-3} \text{ moles de Sn}$$

Con este valor calculamos la cantidad m de estaño metálico puro de la aleación a partir de la relación entre el número de moles, m, y la masa atómica del estaño:

$$3,75 \times 10^{-3} \text{ moles de Sn} = \text{masa de Sn} / M_a(\text{Sn})$$

$$\text{Despejando } m = 3,75 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,446 \text{ g}$$

Como se parte de 1 g de aleación, el porcentaje de estaño metálico de la aleación será 44,6%.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 17

Para cada una de las siguientes electrolisis, calcule:

- La masa de cinc metálico depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 1'87 amperios durante 42'5 minutos.
- El tiempo necesario para que se depositen 0'58 g de plata tras pasar por una disolución acuosa de $AgNO_3$ una corriente de 1'84 amperios.

Datos. $F = 96500 \text{ C}$. Masas atómicas: $Zn = 65'4$; $Ag = 108$.

Solución

- Usemos la expresión matemática que engloba los aspectos cuantitativos de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot M_{eq}$$

Para ello se tiene en cuenta que la $M_{eq}(Zn) = M_a/2 = 65'4/2 = 32'7 \text{ g}$ y que el tiempo expresado en segundos es $t = 42'5 \times 60 = 2550 \text{ s}$

Sustituyendo los valores en la expresión anterior se obtiene.

$$m = (32'7 \text{ g} \times 1'87 \text{ A} \times 2550 \text{ s}) / 96500 \text{ C} = 1'61 \text{ g}$$

- Despejando el tiempo t de la expresión:

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot M_{eq}$$

se obtiene: $t = (96500 \cdot m) / M_{eq} \cdot I$

Para el cálculo del tiempo se tiene en cuenta que la $M_{eq}(Ag) = M_a/1 = 108 \text{ g}$ y que la cantidad de plata depositada en ese tiempo es de 0'58 g

Sustituyendo los valores en la expresión anterior se obtiene:

$$t = (96500 \times 0'58) / 108 \times 1'84 = 281'6 \text{ s}$$

Problema 18

A través de una cuba electrolítica que contiene una disolución de nitrato de cobalto (II) pasa una corriente eléctrica durante 30 minutos, depositándose en el cátodo 5 g de cobalto.

- a) Calcule la intensidad de la corriente que ha circulado.
 b) ¿Cuál es el número de átomos de cobalto depositados?

Datos. Masa atómica: Co = 59; F = 96500 C.

Solución

- a) Usamos la expresión matemática de las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500$

En primer lugar, calculamos la masa equivalente del Co:

$$M_{eq} = M_a(\text{Co}) / 2 = 59 / 2 = 29,5 \text{ g}$$

Despejando la intensidad se tiene: $I = (96500 \cdot m) / M_{eq} \cdot t$

Sustituyendo en ella, los valores de m (= 5 g), M_{eq} (= 29,5 g) y t (= 30 x 60 s), se tiene:

$$I = (96500 \text{ C} \times 5 \text{ g}) / (29,5 \text{ g} \times 1800 \text{ s}) = 9,08 \text{ amperios}$$

- b) Calculemos el número de moles de cobalto que se han depositado:

$$n = \text{masa de Co depositada} / M_a(\text{Co}) = 5 \text{ g} / 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0847 \text{ moles de Co}$$

Teniendo en cuenta que:

$$1 \text{ mol de átomos} = N^{\circ} \text{ de Avogadro de átomos } (N_A) = 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El número de átomos de Co depositados será:

$$N = n \times N_A = 0,0847 \times 6,023 \times 10^{23} = 5,1 \times 10^{22} \text{ átomos de Co}$$

Problema 19

- a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III)?
 b) ¿Qué volumen de cloro, medido a la presión de 740 mm de mercurio y 25° C, se desprenderá en el ánodo?

Datos. F = 96500 C; R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹; Masas atómicas: Cl = 35,5; Au = 197

Solución

a) Usemos la expresión matemática de las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500$

En primer lugar calculamos la masa equivalente del Au:

$$M_{eq} = M_a(\text{Au}) / 3 = 197 / 3 = 65'66 \text{ g}$$

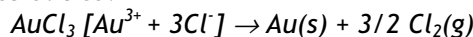
Despejando la cantidad de electricidad $Q (= I \cdot t)$ se tiene: $Q = (96500 \cdot m) / M_{eq}$

Como la disolución es 0'1 M y se electroliza 1 L de disolución, la masa de Au que se depositará en la electrolisis será: $m = 0'1 \text{ mol} \times 197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 19'7 \text{ g}$

Sustituyendo los valores en la expresión: $Q = (96500 \cdot m) / M_{eq}$, se obtiene:

$$Q = (96500 \text{ C} \times 19'7 \text{ g}) / 65'66 \text{ g} = 28952'9 \text{ Culombios}$$

b) Este apartado se reduce a un problema de estequiometría. Usemos las relaciones estequiométricas entre los moles de oro y de cloro que se liberan en el proceso electrolítico:



Así, por cada mol de oro depositado se liberan 3/2 moles de gas cloro. Como se electroliza un litro de disolución 0'1M, se liberarán (0'1x3/2) moles de cloro gas = 0'15 moles.

Calculemos el volumen de cloro que se corresponden con los 0'15 moles de Cl_2 medido a 25°C y 740 mm de Hg. Para ello hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, usando los valores siguientes:

$$\begin{aligned} P &= 740 \text{ mm de Hg} / 760 \text{ mm} \cdot \text{atm}^{-1} = 0'973 \text{ atm} \\ n &= 0'15 \text{ moles} \\ T &= 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \\ R &= 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Despejando V de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P, n, T y R se obtiene:

$$V = 3'76 \text{ litros}$$

Problema 20

Se desea conocer la cantidad de electricidad que atraviesa dos cubas electrolíticas conectadas en serie, que contienen disoluciones acuosas de nitrato de plata, la primera, y de sulfato de hierro (II), la segunda. Para ello se sabe que en el cátodo de la primera se han depositado 0'810 g de plata.

- a) Calcule la cantidad de electricidad que ha atravesado las cubas y la cantidad de hierro depositada en el cátodo de la segunda cuba.
 b) Indique alguna aplicación de la electrólisis.

Datos. $F = 96500 \text{ C}$. Masas atómicas: $\text{Fe} = 56$; $\text{Ag} = 108$.

Solución

- a) De la expresión matemática de las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500$

En primer lugar calculamos la masa equivalente de la plata:

$$M_{eq}(\text{Ag}) = M_a(\text{Ag}) / 1 = 108 / 1 = 108 \text{ g}$$

Despejando la cantidad de electricidad $Q (= I \cdot t)$ se tiene: $Q = (96500 \cdot m) / M_{eq}$

Sustituyendo los distintos valores en la expresión anterior, se obtiene:

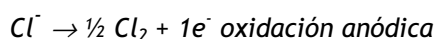
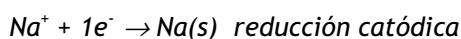
$$Q = (96500 \text{ C} \times 0'810 \text{ g}) / 108 \text{ g} = 723'75 \text{ Culombios}$$

Para calcular la cantidad de hierro depositada en el cátodo de la segunda cuba usaremos la misma expresión anterior en la que pondremos la masa equivalente del hierro: $M_{eq}(\text{Fe}) = M_a(\text{Fe}) / 2 = 56 / 2 = 28 \text{ g}$

Sustituyendo los distintos valores, se obtiene:

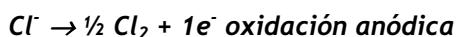
$$m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500 = (28 \text{ g} \times 723'75 \text{ C}) / 96500 \text{ C} = 0'21 \text{ g de Fe}$$

- b) Los procesos electrolíticos tienen una gran diversidad de aplicaciones industriales. Entre ellas, mencionaremos la electrolisis del NaCl fundido basado en las siguientes semirreacciones:



Sin entrar en detalles en la descripción de la celda electrolítica, mencionaremos que este es el procedimiento industrial que se utiliza para la obtención de sodio y cloro.

Si en el proceso electrolítico se utiliza una disolución concentrada de NaCl (salmuera), se obtiene cloro e hidróxido sódico (NaOH) liberándose gas hidrógeno. Las semirreacciones son:



Otras de las aplicaciones de los procesos electrolíticos es la obtención de elementos a partir de sus compuestos. Así, por estos procedimientos, se obtiene a escala industrial el aluminio, el magnesio, el cloro, el sodio, el flúor, etc.

También, mediante procesos electrolíticos, un metal puede ser recubierto con otro (galvanostegia). Así, por ejemplo, un metal puede ser recubierto de níquel (niquelado), de cromo (cromado), de oro o de plata (plateado).

Problema 21

Se hace pasar una corriente eléctrica de 2'5 A durante 2 horas a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de Ni(NO₃)₂.

- ¿Cuántos gramos de níquel metálico se depositarán en el cátodo?
- ¿Cuántos moles de electrones se han necesitado?

Datos. F = 96500 C. Masa atómica: Ni = 58'7

Solución

- La expresión matemática de las leyes de Faraday es: $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500$

donde, I = 2'5 A; t = 2 x 3600 = 7200 s.

Calculemos la $M_{eq}(Ni) = M_a(Ni) / 2 = 58'7 / 2 = 29'35 \text{ g}$

Sustituyendo los valores anteriores en la expresión de Faraday, se obtiene:

$$m = (29'35 \times 2'5 \times 7200) / 96500 = 5'47 \text{ g de Ni}$$

b) Utilicemos la semirreacción de reducción catódica del Ni: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$

Se observa que por cada mol de Ni que se deposita en el cátodo, se necesitan 2 moles de electrones.

Calculemos el número de moles de Ni depositado:

$$n = m/M_a(\text{Ni}) = 5'47 \text{ g} / 58'7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0'093 \text{ moles de Ni}$$

Así pues el número de moles de electrones que se han necesitado será:

$$n = 0'093 \times 2 = 0'1863 \text{ moles de electrones}$$

Problema 22

A través de un litro de disolución 0'1 M de nitrato de plata se hace pasar una corriente de 0'15 A durante 6 horas.

- Determine la masa de plata depositada en el cátodo.
- Calcule la molaridad del ion plata una vez finalizada la electrólisis, suponiendo que se mantiene el volumen inicial de la disolución.

Datos. $F = 96500 \text{ C}$. Masas atómicas: $N = 14$; $\text{Ag} = 108$.

Solución

a) De las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500$

$$t = (6 \times 3600) = 21600 \text{ s}$$

Determinemos la masa equivalente de la plata: $M_{eq}(\text{Ag}) = M_a(\text{Ag}) / 1 = 108 \text{ g}$

Sustituyendo los distintos valores, se obtiene:

$$m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500 = (108 \text{ g} \times [0'15 \times 21600] \text{ C}) / 96500 \text{ C} = 3'62 \text{ g}$$

b) Conociendo la cantidad de plata que se ha depositado, determinaremos el número de moles de iones Ag^+ que ha desaparecido de la disolución:

$$\begin{aligned} \text{Moles de Ag depositados} &= \text{moles de iones Ag}^+ \text{ que desaparecen de la disolución} \\ &= 3'62 \text{ g} / 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0'033 \text{ moles.} \end{aligned}$$

Como inicialmente se tiene un litro de disolución 0'1 M, la molaridad del ion Ag^+ una vez finalizada la electrólisis será:

$$0'1 - 0'033 = 0'067 \text{ M}$$

Problema 23

Una muestra de un metal se disuelve en ácido clorhídrico y se realiza la electrólisis de la disolución. Cuando han pasado por la célula electrolítica 3215 C, se encuentra que en el cátodo se han depositado 1'74 g de metal. Calcule:

- La carga del ion metálico.
- El volumen de cloro desprendido medido en condiciones normales.

Datos. $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica del metal = 157'2.

Solución

a) De las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t) / 96500$

Despejando la M_{eq} , se obtiene: $M_{eq} = (96500 \cdot m) / Q$

Siendo $Q = I \cdot t = 3215 \text{ C}$

Sustituyendo los valores en la expresión anterior, se obtiene:

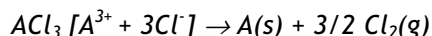
Despejando la M_{eq} , se obtiene: $M_{eq} = (96500 \text{ C} \times 1'74 \text{ g}) / 3215 \text{ C} = 52'22 \text{ g}$

Determinemos la masa equivalente del ion metálico A^{z+} de carga z :

$$M_{eq}(A) = M_a(A) / z = 157'2 / z \text{ g} = 52'22 \text{ g}$$

Despejando de la igualdad anterior la carga, se obtiene: $z = 3$

- b) Este apartado se reduce a un problema de estequiometría. Usemos las relaciones estequiométricas entre los moles del metal y de cloro que se liberan en el proceso electrolítico. Como la carga del metal es $z+$, el compuesto será: ACl_3 . Así, pues:



Así, por cada mol de metal depositado se liberan 3/2 moles de gas cloro. Como la cantidad de metal depositado es de 1'74 g, el número de moles de metal depositado será: $1'74 \text{ g} / 157'2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{g} = 0'011$ moles de metal que se corresponderá con $1'5 \times 0'011 = 0'016$ moles de gas cloro.

Calculemos el volumen de cloro que se corresponden con los 0'016 moles de Cl_2 medido en condiciones normales. Para ello, tenemos en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa 22'4 litros en condiciones normales.

Así pues, el volumen de gas cloro liberado será:

$$V = 0'016 \times 22'4 = 0'358 \text{ litros.}$$

Problema 24

El principal método de obtención del aluminio comercial es la electrolisis de las sales de Al^{3+} fundidas.

- ¿Cuántos culombios deben pasar a través del fundido para depositar 1kg de aluminio?
- Si una célula electrolítica industrial de aluminio opera con una intensidad de corriente de 40000 A. ¿Cuánto tiempo será necesario para producir 1 kg de aluminio?

Datos. $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: $Al = 27$.

Solución

$$a) \text{ De las leyes de Faraday: } m = (M_{eq} \cdot Q) / 96500$$

$$\text{Siendo } Q = I \cdot t = (96500 \cdot m) / M_{eq}$$

Determinemos la masa equivalente del aluminio: $M_{eq}(Al) = M_a(Al) / 3 = 27 / 3 = 9 \text{ g}$.

Sustituyendo los valores en la expresión anterior, se obtiene:

$$Q = (96500 \text{ C} \times 1000 \text{ g}) / 9 \text{ g} = 10722222'22 \text{ C}$$

- A partir de la relación, $Q = I \cdot t$, y de valor calculado en el apartado anterior para la cantidad de electricidad, se obtiene:

$$10722222'22 \text{ C} = 40000 \text{ A} \times t \text{ (s)}$$

Despejando el tiempo, se obtiene: $t = 268'05 \text{ s} = 4'47 \text{ m}$

Problema 25

Dos cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen una disolución acuosa de $AgNO_3$, la primera, y una disolución acuosa de H_2SO_4 , la segunda. Al pasar cierta

cantidad de electricidad por las dos cubas se han obtenido, en la primera, 0'090 g de plata. Calcule:

- La cantidad de electricidad que pasa por las cubas.
- El volumen de H_2 , medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba.

Datos. $F = 96500 \text{ C}$. Masas atómicas: $H=1$; $Ag = 108$.

Solución

- a) De las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot Q) / 96500$

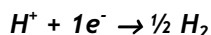
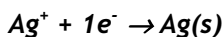
$$\text{Despejando } Q = (96500 \cdot m) / M_{eq}$$

La masa equivalente de la plata es $M_{eq} = M_a(Ag) / 1 = 108 \text{ g}$.

Sustituyendo los valores en la expresión que relaciona Q con la masa depositada y con la M_{eq} , se obtiene:

$$Q = (96500 \text{ C} \times 0'090 \text{ g}) / 108 \text{ g} = 80'41 \text{ C}$$

- b) Establezcamos las relaciones estequiométricas entre la plata que se deposita en la primera cuba y el gas H_2 que se libera en la segunda.



Así pues, por cada mol de plata que se deposita en la primera cuba, se libera, $\frac{1}{2}$ moles de H_2 en la segunda. El número de moles de plata depositados en la primera es: $n = 0'090 \text{ g} / 108 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{g} = 8'33 \times 10^{-4}$ moles de Ag.

Por consiguiente, el número de moles de H_2 liberados en la segunda es:

$$\frac{1}{2} \times 8'33 \times 10^{-4} \text{ moles de } H_2 = 4'16 \times 10^{-4} \text{ moles de } H_2$$

Calculemos el volumen de hidrógeno que se corresponden con los $4'16 \times 10^{-4}$ moles de H_2 medido en condiciones normales. Para ello, tenemos en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa 22'4 litros en condiciones normales.

Así pues el volumen de gas hidrógeno liberado será:

$$V = 4'16 \times 10^{-4} \times 22'4 = 9'33 \times 10^{-3} \text{ litros (} V = 9'33 \text{ mL)}.$$