

## CUESTIONES DE INICIACIÓN

1 ¿Cuáles de los siguientes procesos implican una reacción de oxidación?:

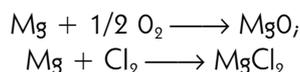
- a) La combustión de una vela.
- b) La oxidación de un clavo de hierro.
- c) El funcionamiento de una pila.
- d) El paso de la corriente por un cable de cobre.



- a) Toda combustión con oxígeno es una oxidación.
- b) El Fe se combina con el oxígeno del aire y se oxida.
- c) En una pila hay una oxidación y una reducción.
- d) No hay oxidación, ni siquiera existe proceso químico, es un proceso físico de conducción de  $e^-$ .



2 Consideremos las reacciones:



Razonar si es correcto el siguiente comentario oído en clase:

- "En la primera reacción se oxida el magnesio."
- "Pues en la segunda también se oxida."



Las dos afirmaciones son correctas ya que en ambos casos el Mg aumenta su estado de oxidación perdiendo electrones y dando  $\text{Mg}^{2+}$ :



3 Señalar qué diferencias puede haber entre pila normal, pila recargable y acumulador.



En las pilas recargables el proceso redox puede invertirse suministrando electricidad a la pila, mientras que en una pila normal el proceso no es reversible, cuando se agota la reacción directa la pila está "gastada". Un acumulador es como una pila reversible pero suelen usarse para suministrar mayores potenciales que las reversibles.



4 Cuando se oxida un trozo de hierro, y se transforma totalmente en herrumbre, el peso de ésta, ¿es mayor/igual/menor que el del trozo de hierro?



Como el hierro se combina con el oxígeno para formar óxidos de hierro, es evidente que su peso aumentará ya que ha captado materia.



CUESTIONES Y PROBLEMAS

1 Indicar el número de oxidación de cada elemento en los siguientes compuestos o iones:

- a)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ion dicromato.
- b)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , tiosulfato sódico.
- c)  $\text{BaO}_2$ , peróxido de bario.
- d)  $\text{BrF}_5$ , pentafluoruro de bromo.
- e)  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ , hidracina.
- f)  $\text{H}_2\text{CO}$ , formaldehído.
- g)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ácido acético.



a)  
+6 -2  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ion dicromato.

b)  
+1 +2 -2  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , tiosulfato sódico.

c)  
+2 -1  
 $\text{BaO}_2$ , peróxido de bario.

d)  
+5 -1  
 $\text{BrF}_5$ , pentafluoruro de bromo.

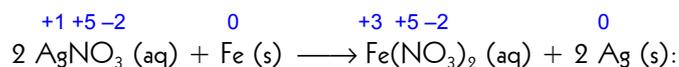
e)  
-2 +1  
 $\text{H}_2\text{N-NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_4$  hidracina.

f)  
+1 0 -2  
 $\text{H}_2\text{CO}$ , formaldehído.

g)  
0 -2 +1  
 $\text{CH}_3\text{-COOH} = \text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$  = ácido acético.



2 En la reacción:



- a) Los iones  $\text{Ag}^+$  actúan como reductores.
- b) Los iones  $\text{NO}_3^-$  actúan como oxidantes.
- c) El  $\text{Fe} (\text{s})$  es el agente reductor.
- d) El  $\text{Fe} (\text{s})$  se ha oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$ .
- e) Los iones  $\text{Ag}^+$  se han oxidado a  $\text{Ag} (\text{s})$ .
- f) El  $\text{Ag} (\text{s})$  es el reductor conjugado de los iones  $\text{Ag}^+$ .



- a) Como  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$ , el catión plata actúa como oxidante (capta electrones) no como reductor.
- b) Los iones  $\text{NO}_3^-$  no cambian su estado de oxidación luego si se oxidan ni se reducen.
- c)  $\text{Fe} (\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$  luego es cierto que es el agente reductor pues cede electrones.

- d) Verdadero el reducto se oxida a  $Fe^{2+}$  en nuestro caso.
- e) Falso, el oxidante se reduce, no se oxida.
- f) Cierto en el par conjugado  $Ag^+ / Ag$  el catión plata es el oxidante y la plata metálica el reductor.



3 De las siguientes reacciones (sin ajustar), decir cuáles son de oxidación-reducción y, en éstas, indicar qué átomos se oxidan y cuáles se reducen:

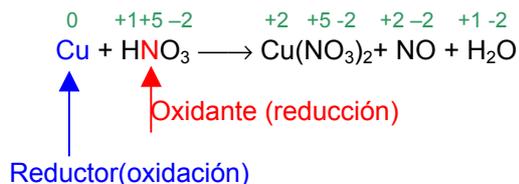
- a)  $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
- b)  $Cd(NO_3)_2 + H_2S \longrightarrow CdS + HNO_3$
- c)  $CaS + Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 + S$
- d)  $Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow AlO_2Na + H_2O$
- e)  $Al + NaOH + H_2O \longrightarrow AlO_2Na + H_2$
- f)  $CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CH_2Br$



Serán reacciones de oxidación-reducción aquellas reacciones en las cuales alguno de sus elementos cambien de estado de oxidación.

El oxidante disminuye su estado de oxidación y se reduce y el reductor aumenta y se oxida.

a)



b)

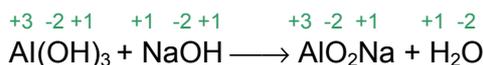


No es una reacción redox pues no varían los estados de oxidación de ninguno de sus átomos.

c)

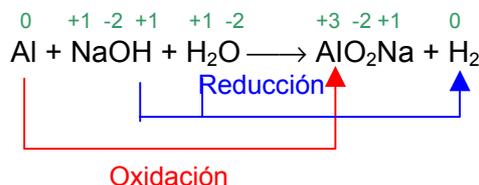


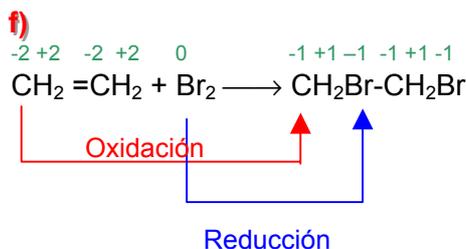
d)



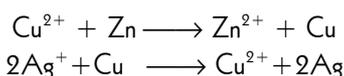
No es una reacción redox pues no varían los estados de oxidación de ninguno de sus átomos.

e)





④ Teniendo en cuenta que las reacciones



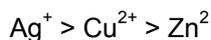
están completamente desplazadas hacia la derecha, ordenar los metales Ag, Cu y Zn, según su poder reductor, y los iones  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , según su poder oxidante.



De la primera se deduce que el Zn tiene mayor poder reductor que el Cu pues se da hacia la derecha y no hacia la izquierda y de la 2ª se deduce que el Cu tiene mayor poder reductor que Ag por la misma razón luego el orden del poder reductor sería:



En cuanto al poder oxidante, por el contrario, se deduce de la 1ª que  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  y de la 2ª  $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+}$ , luego:



⑤ Completar y ajustar, por el método del ion electrón, las siguientes reacciones, en medio ácido:

- a) Ácido sulfhídrico con dicromato potásico, en medio ácido de HCl, para dar azufre.
- b) Dióxido de azufre con permanganato potásico, en medio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para dar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

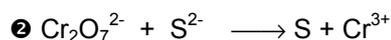
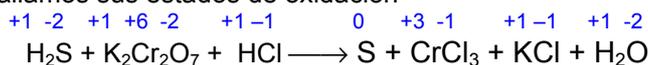
En medio básico (disolución de KOH):

- c) Arsenito potásico con permanganato potásico  $\longrightarrow$  arseniato + ...
- d) Aluminio con nitrato potásico + ... aluminato +  $\text{NH}_3$



a)

① Escribimos la reacción y hallamos sus estados de oxidación



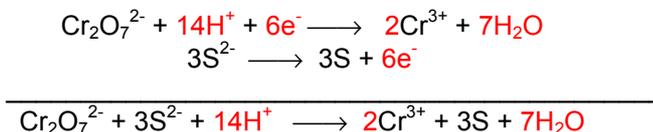
4 Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$ , primero ajustamos las masas  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ , y, después, ajustamos la carga,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

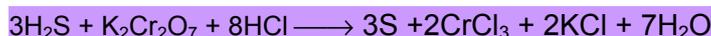
**Oxidación:**  $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{S}$ , como la masa está ajustada ajustamos la carga,  $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{S} + 2\text{e}^-$

Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 2ª por 3.

4



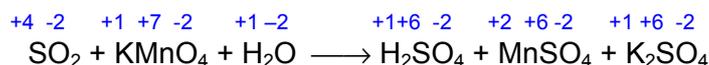
5 Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:



en donde los 14 H<sup>+</sup> son distribuidos entre los dos dadores de protones: 6 que ya tenemos con el H<sub>2</sub>S y los otros 8 al ácido clorhídrico. Los 2 potasios del primer miembro los recoge el cloruro del segundo que al tiempo ajusta los 2 cloruros que nos faltaban hasta 8.

b)

1 Escribimos la reacción y hallamos sus estados de oxidación



2  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mn}^{2+}$



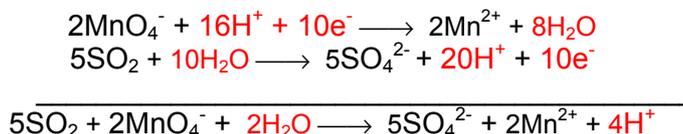
3 Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ , primero ajustamos las masas  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , y, después, ajustamos la carga,  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Oxidación:**  $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ , primero ajustamos las masas  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$  y después ajustamos la carga,  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .

Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 1ª por 2 y la 2ª por 5.

4



en donde además de simplificar los 20e<sup>-</sup> hemos simplificado 8 moléculas de agua y 16 protones.

5 Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:

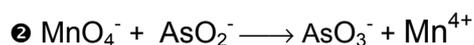


en donde los 5 aniones sulfatos han sido distribuidos; 2 en el ácido sulfúrico para tener los 4 protones, 2 en el sulfato manganoso que nos daba el ajuste y el que queda con el potasio.

c)

Esta reacción ocurre en **medio básico**, para ajustar las semiecuaciones en este medio, se procede de forma similar a medio ácido pero se añaden al miembro con defecto de oxígenos el doble de OH que la cantidad de oxígenos necesarios y, en el lado contrario, la mitad de las moléculas de agua que de OH añadidos

1) Escribimos la reacción y hallamos sus estados de oxidación



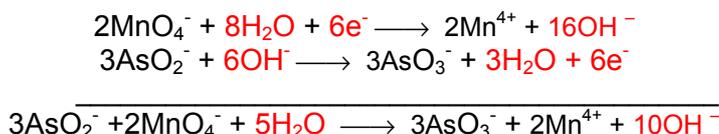
3) Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{4+}$ , primero ajustamos las masas teniendo en cuenta que ahora estamos en medio básico  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn}^{4+} + 8\text{OH}^-$  y, después, ajustamos la carga,  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{4+} + 8\text{OH}^-$

**Oxidación:**  $\text{AsO}_2^- \longrightarrow \text{AsO}_3^-$ , primero ajustamos las masas  $\text{AsO}_2^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  y después ajustamos la carga,  $\text{AsO}_2^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

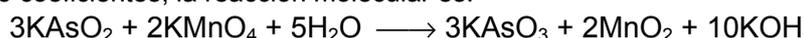
Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 1ª por 2 y la 2ª por 3.

4)



en donde además de simplificar los 6e<sup>-</sup> hemos simplificado 3 moléculas de agua y 6 hidroxilo.

5) Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:

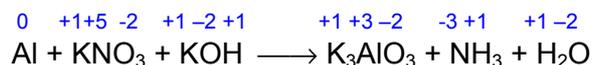


pero nos sobran en el 2º miembro 8 potasios, quitamos 8 de KOH (nos quedan 2) y la mitad de agua (4 de agua y queda una) del primero, para ajustar:



d)

1) Escribimos la reacción y hallamos sus estados de oxidación



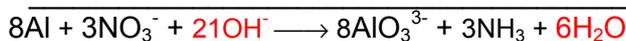
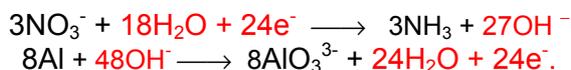
3) Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NH}_3$ , primero ajustamos las masas teniendo en cuenta que ahora estamos en medio básico  $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$  y, después, ajustamos la carga,  $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$

**Oxidación:**  $\text{Al} \longrightarrow \text{AlO}_3^{3-}$ , primero ajustamos las masas  $\text{Al} + 6\text{OH}^- \longrightarrow \text{AlO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ , y después ajustamos la carga  $\text{Al} + 6\text{OH}^- \longrightarrow \text{AlO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$ .

Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 1ª por 3 y la 2ª por 8.

4



en donde además de simplificar los  $24\text{e}^-$  hemos simplificado 18 moléculas de agua y 27 hidroxilo.

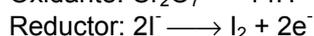
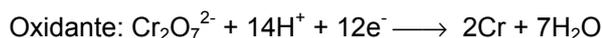
5 Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:



6 Calcular el volumen de una disolución acuosa 0,0500 M de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  que se necesitaría para oxidar a yodo el yoduro potásico con tenido en  $500\text{ cm}^3$  de una disolución 0,150 M de KI.



Las semireacciones son:



Como las reacciones redox ocurren equivalente a equivalente:

Nº de equivalentes del Oxi = nº equivalentes de red. ;  $N_{\text{oxi}} \cdot V_{\text{oxi}} = N_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}}$  ;  $M_{\text{oxi}} \cdot (n^\circ \text{e}^-)_{\text{oxi}} \cdot V_{\text{oxi}} = M_{\text{red}} \cdot (n^\circ \text{de e}^-)_{\text{red}}$

$$V_{\text{red}} = 0,05\text{ M} \cdot 12 \cdot V_{\text{oxi}} = 0,150\text{ M} \cdot 2 \cdot 500\text{ cm}^3 \Rightarrow V_{\text{oxi}} = \frac{0,150\text{M} \cdot 2 \cdot 500\text{cm}^3}{0,05\text{M} \cdot 12} = 250\text{ cm}^3$$



7 Se construye una pila con electrodos de  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  y  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ , unidos mediante un puente salino que contiene disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Indicar:

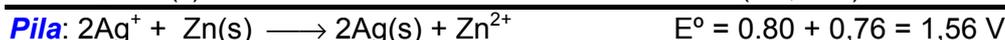
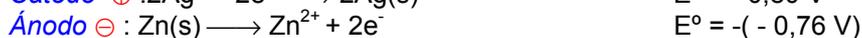
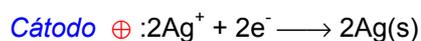
- Las reacciones parciales en los electrodos.
- La polaridad de los electrodos.
- Cuál será el ánodo y cuál será el cátodo.
- En qué dirección se desplazarán los iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$  del puente salino.
- La reacción global de la pila.
- La fem estándar de ésta.

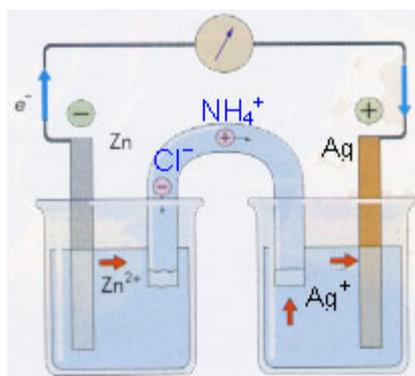


Escribimos primero las semireacciones de reducción y los potenciales para decidir cuál actúa como oxidante y cuál como reductor:



Luego para formar la pila el Zn ha de actuar como reductor y catión plata como oxidante para que el  $E^\circ > 0$  y  $\Delta G < 0$  siendo el proceso espontáneo :





Ⓡ Calcular la fem estándar y las polaridades de las tres pilas formadas con las siguientes parejas de electrodos: Al-Ni, Cu-Fe, Ag-Cl<sub>2</sub>,

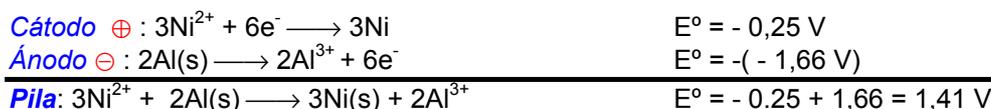


Escribimos la semireacciones y sus potenciales para los pares de electrodos de cada pila:

**Al - Ni**



Luego para formar la pila el Al ha de actuar como reductor y el catión níqueloso como oxidante para que el E° > 0 y ΔG < 0 siendo el proceso espontáneo :



**Cu - Fe**



Luego para formar la pila el Fe ha de actuar como reductor y el catión cúprico como oxidante para que el E° > 0 y ΔG < 0 siendo el proceso espontáneo :



**Ag – Cl<sub>2</sub>**



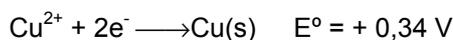
Luego para formar la pila la Ag ha de actuar como reductor y el cloro como oxidante para que el E° > 0 y ΔG < 0 siendo el proceso espontáneo :



① De los siguientes metales: Al, Ag, Au, Fe y Ni, ¿cuáles reaccionarán espontáneamente con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ?



La semirección y el potencial del catión cúprico es:



Ahora escribimos los de los metales que se nos pide:



De ellos reaccionarán espontáneamente con el  $\text{Cu}^{2+}$  los que tengan un  $E^\circ$  menor que el suyo, es decir  $E^\circ < + 0,34$ , o los que estén por encima de él en la serie de potenciales de reducción, es decir Al, Fe y Ni.



①① Una disolución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$  se electroliza con una corriente continua y constante de 10,00 A. Al cabo de 15,00 minutos se depositan en el cátodo 3,0485 g de Zn metálico. Calcular el peso atómico del cinc.



Como la semireacción es  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$   $n = 2$  y, además:

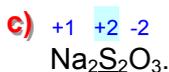
$$m = \frac{It \cdot M}{F \cdot n} \Rightarrow M = \frac{m \cdot F \cdot n}{It} = \frac{3,0485 \cdot 96500 \cdot 2}{10,00 \cdot 15,00 \cdot 60} = 65,37 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

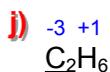
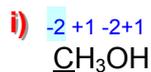
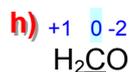
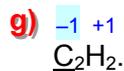


### EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

①① Para cada uno de los siguientes compuestos o iones, indíquese el n.o. del elemento que está subrayado.

- |   |   |   |   |  |  |
|---|---|---|---|--|--|
| a) $\text{H}\underline{\text{C}}\text{I}\text{O}_i$ | b) $\underline{\text{C}}\text{I}\text{O}_3^-_i$ | c) $\text{Na}_2\underline{\text{S}}_2\text{O}_3_i$                | d) $\text{Na}_2\underline{\text{S}}_i$              | e) $\text{Na}_2\underline{\text{S}}_3_i$   | f) $\text{Ba}\underline{\text{H}}_2_i$ |
| g) $\underline{\text{C}}_2\underline{\text{H}}_2_i$ | h) $\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{O}_i$   | i) $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}\underline{\text{H}}_i$ | j) $\underline{\text{C}}_2\underline{\text{H}}_6_i$ | k) $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\underline{\text{C}}\text{O}\text{O}\underline{\text{H}}_i$ |  |





12 Decir si es verdadero o falso el siguiente enunciado: "La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos de cualquier especie química (molécula o ion) es siempre igual a cero".



Falso ya que si es una especie iónica la suma algebraica de los números de oxidación de los átomos ha de ser igual a la carga del ión. El enunciado sólo es válido para especies moleculares.



13 ¿Qué diferencia existe entre número de oxidación y valencia? Razonar la respuesta empleando ejemplos.



El número de oxidación de un átomo en un compuesto es la carga eléctrica que tendría dicho átomo si los electrones de enlace covalente se asignasen al más electronegativo, que puede variar en distintos compuestos del mismo átomo, mientras que la valencia es constante. Véase el ejercicio 11, en que el carbono covalente de valencia 4 en los compuestos orgánicos, tienen distintos estados de oxidación (incluido cero que sólo se considera para los gases nobles como valencia).

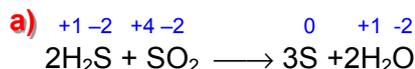


14 De las siguientes reacciones, indicar cuáles son de oxidación-reducción:

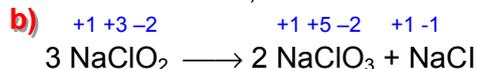
- a)  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- b)  $3 \text{NaClO}_2 \longrightarrow 2 \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$
- c)  $\text{AgNO}_3 + \text{Ngl} \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Agl}$
- d)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



Serán reacciones de oxidación–reducción (redox para abreviar) aquellas reacciones en las cuales alguno de sus elementos cambien de estado de oxidación.



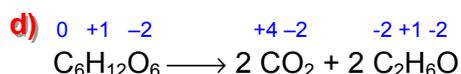
Si es redox, es una dismutación inversa



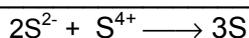
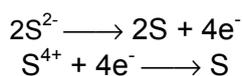
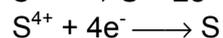
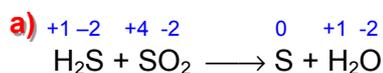
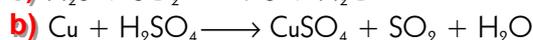
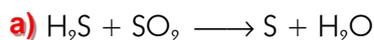
Sí es una reacción redox



No es una reacción redox.



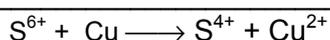
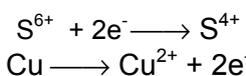
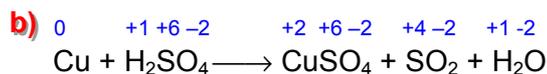
**15** Ajustar, por el método del número de oxidación, las siguientes reacciones:



e introduciendo coeficientes:



nos queda por ajustar los hidrógenos y oxígenos con el agua, que quedan ajustados poniendo un 2 en el agua:



e introduciendo coeficientes:



nos queda por ajustar los hidrógenos y oxígenos con el agua y los sulfatos que no se reducen, ajustamos primero los sulfatos:



Y después hidrógenos y oxígenos con un 2 en el agua:



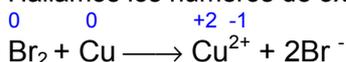
①⑥ Teniendo en cuenta que las siguientes reacciones están completamente desplazadas hacia la derecha:

- a)  $\text{Br}_2 + \text{Cu} \longrightarrow \text{CuBr}_2$
- b)  $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Ni}^{2+}$
- c)  $2\text{KBr} + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{KF} + \text{Br}_2$

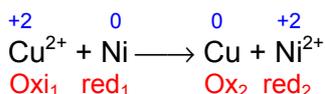
Ordenar las especies químicas  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{F}_2$  según su poder oxidante, y las especies  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{F}^-$ , según su poder reductor.



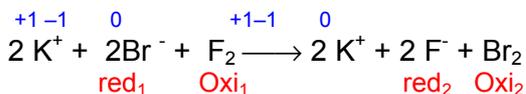
Hallamos los números de oxidación para ver cuáles son oxidantes y cuáles reductores:



Oxid<sub>1</sub> reductor<sub>1</sub> Oxid<sub>2</sub> reductor<sub>2</sub>

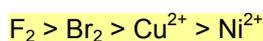


Oxi<sub>1</sub> red<sub>1</sub> Ox<sub>2</sub> red<sub>2</sub>

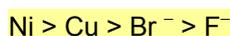


red<sub>1</sub> Oxi<sub>1</sub> red<sub>2</sub> Oxi<sub>2</sub>

De la última ecuación se deduce que  $\text{F}_2$  es más oxidante que  $\text{Br}_2$  (la reacción se da hacia la derecha y no hacia la izquierda), de la primera se deduce que  $\text{Br}_2$  es más oxidante que  $\text{Cu}^{2+}$  y de la segunda que  $\text{Cu}^{2+}$  es más oxidante que  $\text{Ni}^{2+}$ , luego el orden de poder oxidante es:



El poder reductor de sus pares conjugados será inverso:

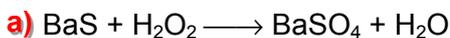
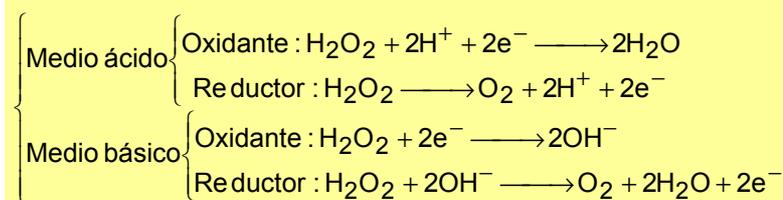


①⑦ El peróxido de hidrógeno o agua oxigenada,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , puede actuar como oxidante (transformándose en agua) y también como reductor (dando oxígeno molecular). Escribir las ecuaciones moleculares ajustadas de las reacciones:

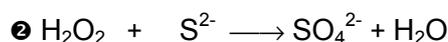
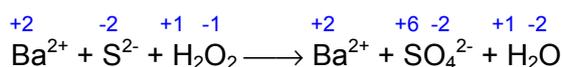
- a) Oxidación del sulfuro de bario a sulfato, por  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- b) Reducción del  $\text{KMnO}_4$  a iones  $\text{Mn}^{2+}$ , por  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- c) Calcular el equivalente del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en estas dos reacciones.



Dado la importancia de este reactivo, exponemos las semireacciones según el medio y si actúa como oxidante o reductor:



1) Escribimos la ecuación iónica y hallamos sus estados de oxidación teniendo en cuenta que si el sulfuro el reductor (se oxida) el agua oxigenada ha de actuar como oxidante dando agua:



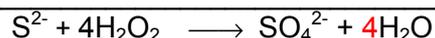
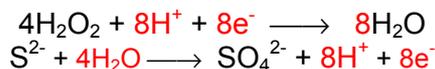
3) Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ , primero ajustamos las masas,  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  y, después, ajustamos la carga,  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Oxidación:**  $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ , primero ajustamos las masas  $\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$ , y después ajustamos la carga,  $\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ .

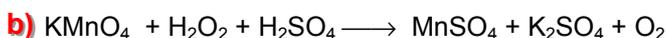
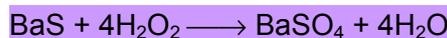
Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 1ª por 4.

4

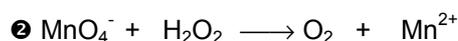
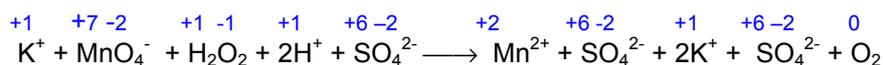


en donde además de simplificar los  $8\text{e}^-$  hemos simplificado 4 moléculas de agua y los 8 protones.

5) Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:



1) Escribimos la ecuación iónica y hallamos sus estados de oxidación teniendo en cuenta que si el permanganato es e oxidante el reductor es el agua oxigenada (en medio ácido) oxidante dando oxígeno, los potasio se combinan con los sulfatos y el  $\text{Mn}^{2+}$  también:



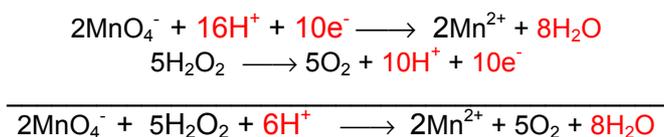
Ⓔ Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ , primero ajustamos las masas,  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , y, después, ajustamos la carga,  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Oxidación:**  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2$ , primero ajustamos las masas  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  y después ajustamos la carga,  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .

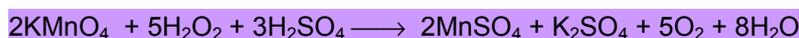
Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 1ª por 2 y la 2ª por 5.

Ⓕ



en donde además de simplificar los  $10\text{e}^-$  hemos simplificado 10 protones.

Ⓖ Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:



en donde los 6 protones los ponemos en forma de 2 moléculas de sulfúrico.

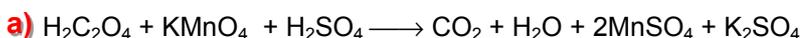
c) Como el peso equivalente el peso molecular dividido por el nº de electrones de la semireacción correspondiente y, en las dos reacciones el agua oxigenada intercambia (en una capta y en otra cede) dos electrones, entonces:

$$p_e = \frac{M}{n} = \frac{34}{2} = 17 \frac{\text{g}}{\text{equiv}}$$

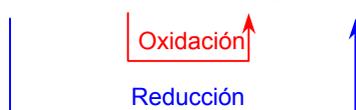
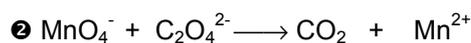
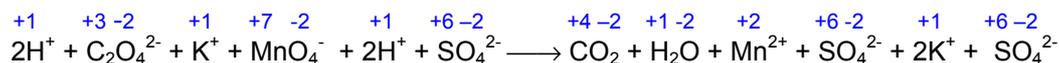


Ⓘⓑ El ácido oxálico,  $\text{HOOC-COOH}$ , se oxida a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por el permanganato potásico en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

- a) Escribir la ecuación ajustada de la reacción molecular.
- b) Calcular el volumen de disolución 0,50 N de  $\text{KMnO}_4$  que se necesitará para oxidar 11,6 g de ácido oxálico.
- c) ¿Qué volumen de  $\text{CO}_2$  (medido en c.n.) se forma en la reacción?



Ⓘ Escribimos la ecuación iónica y hallamos sus estados de oxidación teniendo en cuenta que los potasios se combinan con los sulfatos y el  $\text{Mn}^{2+}$  también:



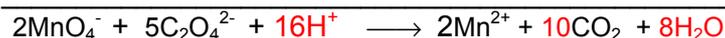
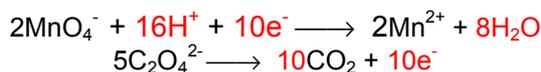
5. Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ , primero ajustamos las masas,  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , y, después, ajustamos la carga,  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

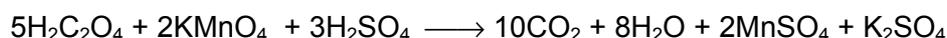
**Oxidación:**  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{CO}_2$ , primero ajustamos las masas  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{CO}_2$  y después ajustamos la carga,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ .

Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 1ª por 2 y la 2ª por

5.  
4



5. Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:



en donde hemos tenido en cuenta que de los 16 protones tenemos ya 10 colocados en el ácido oxálico luego nos quedan por colocar 6 que son 3 moléculas de sulfúrico.

b) Como se trata de una reacción redox:

nº equivalentes de  $\text{KMnO}_4$  = nº de equivalentes de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{P_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \Rightarrow V_{\text{KMnO}_4} \cdot 0,50\text{N} = \frac{11,6\text{g}}{90/2} \Leftrightarrow V_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,257}{0,5} = 0,514 \text{ l} = 514,5 \text{ ml de permanganato.}$$

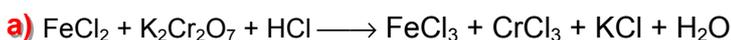
c)

$$V_{\text{CO}_2} = 11,6 \text{ g de } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{90 \text{ g de } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot \frac{10 \text{ moles de } \text{CO}_2}{5 \text{ moles de } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot \frac{22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol de } \text{CO}_2} = 0,577 \text{ l.}$$

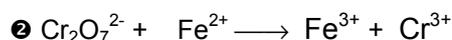
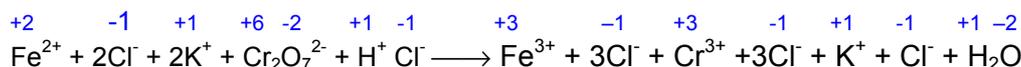


19 De 1,00 L de una disolución acuosa de cloruro de hierro (II), se toman 100 ml y, una vez acidulados con HCl, se valoran con una disolución 0,350 M de dicromato potásico, siendo necesarios 64,4 mL para alcanzar el punto de equivalencia.

- a) Formular la ecuación de la reacción molecular ajustada.
- b) Calcular la molaridad de la disolución de cloruro ferroso.
- c) Calcular la cantidad de cloruro ferroso contenido en el litro de la disolución de partida.



1. Escribimos la ecuación iónica y hallamos sus estados de oxidación :



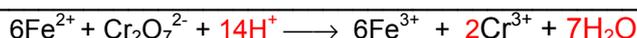
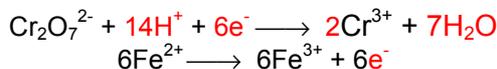
4 Ajuste de semireacciones:

**Reducción:**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$ , primero ajustamos las masas,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ , y, después, ajustamos la carga,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

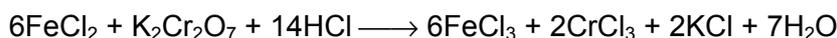
**Oxidación:**  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ , como la masa está ajustada, ajustamos la carga,  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ .

Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 2ª por 6.

4



5 Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:



en donde hemos tenido en cuenta los dos potasio del primer miembro para ajustar los del segundo miembro que no intervienen en el proceso redox.

b)  $N_{\text{FeCl}_2} \cdot V_{\text{FeCl}_2} = N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \Leftrightarrow M_{\text{FeCl}_2} \cdot (n\text{e}^-) \cdot V_{\text{FeCl}_2} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot (n\text{e}^-) \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$

$$M_{\text{FeCl}_2} \cdot 1100\text{ml} = 0,35\text{M} \cdot 64,4\text{ml} \Rightarrow M_{\text{FeCl}_2} = \frac{0,35 \cdot 6 \cdot 64,4}{100} = 1,35\text{ M}$$

c)  $1,35 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{126,8\text{ g}}{\text{mol}} = 171,2\text{ g de FeCl}_2/\text{l}$



20 En una pila formada con electrodos de  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$  y  $\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$ , unidos por un puente salino lleno de disolución acuosa de KCl:

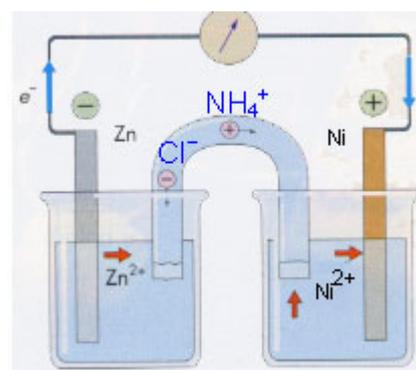
- a) Por el circuito externo, los electrones circulan desde el electrodo de Ni al de Zn.
- b) Por el circuito interno circulan iones positivos desde el electrodo de Zn al de Ni.
- c) Los iones  $\text{Cl}^-$  del puente salino circulan hacia el electrodo de Ni.
- d) El electrodo de Ni es el polo positivo de la pila.
- e) Cuando la pila funciona cierto tiempo, el electrodo de Zn metálico ha perdido peso.



Las semireacciones y sus potenciales son:



Luego para formar la pila el Zn ha de actuar como reductor y catión níqueloso como oxidante para que el  $E^\circ > 0$  y  $\Delta G < 0$  siendo el proceso espontáneo :



a) Como en el circuito externo los electrones circulan del ánodo al cátodo, se mueven desde el electrodo de Zn al de Ni.

b) Efectivamente en el circuito interno los cationes se generan en el electrodo de Zn y se descargan en el de Ni.

c) Los aniones cloro van en sentido contrario hacia el electrodo de Zn.

d) Verdadero es el cátodo o electrodo positivo de la pila.

e) Como el Zn pasa a la disolución en forma de  $Zn^{2+}$  el electrodo va perdiendo masa poco a poco que se va disolviendo.



21 En las pilas formadas por las siguientes parejas de electrodos:

- a) Zn-Pb;      b) Ni-Ag y      c) Cu- $Cl_2$ .

Escribir las reacciones iónicas globales que tienen lugar en las pilas y calcular su fem.



Escribimos las semireacciones y sus potenciales para los pares de electrodos de cada pila:

**Zn - Pb**



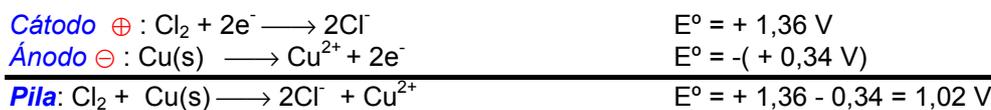
Luego para formar la pila el Zn ha de actuar como reductor y el catión plumboso como oxidante para que el  $E^\circ > 0$  y  $\Delta G < 0$  siendo el proceso espontáneo :



**Ni - Ag**



**Cu -  $Cl_2$**



22 La fem estándar de la pila formada por electrodos de  $Ti^{2+} | Ti$  y de  $Ag^+ | Ag$  es de 2,43 V, siendo el electrodo de plata el polo positivo. Calcular el potencial normal del electrodo de titanio.



El potencial del electrodo de plata y su semiecuación es:



Que actúa como cátodo, el del ánodo ha de ser la diferencia hasta el potencial de pila:

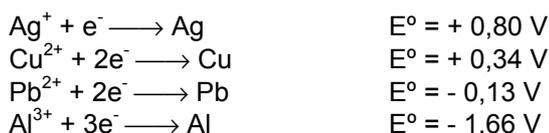
$2,43 - 0,80 = 1,63$  V, pero como debe ser potencial de reducción y es la reacción de oxidación  $E^\circ(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,63$



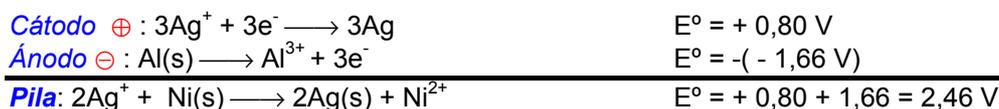
23 En un laboratorio se dispone de los metales y de los correspondientes compuestos para formar electrodos de  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ ,  $\text{Al}^{3+}|\text{Al}$ ,  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  y  $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ . ¿Qué combinación de pares de electrodos proporcionaría la pila de mayor potencial estándar? Calcular ese potencial.



Escribimos las semireacciones y los potenciales de reducción estándar de las especies que intervienen:



Y tomamos el oxidante (potenciales positivos) de mayor potencial (la plata) y el reductor (potenciales negativos) de potencial menor, el aluminio, y formamos la pila:



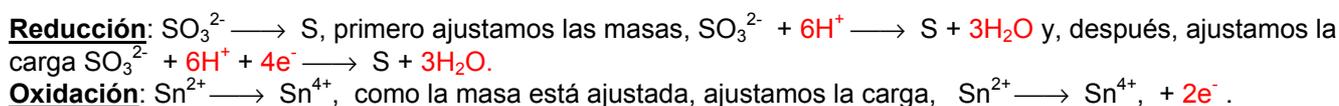
24 El ion sulfito puede oxidarse a sulfato y también puede reducirse a azufre. Si a una disolución de sulfito potásico, acidulada con HCl, se le añade cloruro de estaño (II), decidir qué reacción tendrá lugar preferentemente, formularla y calcular su potencial estándar.

Datos:  $E^\circ$  (V) de los pares redox:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-} = +0,20$ ;  $\text{SO}_3^{2-}/\text{S} = +0,45$ ;  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = +0,15$ ;  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14$ .

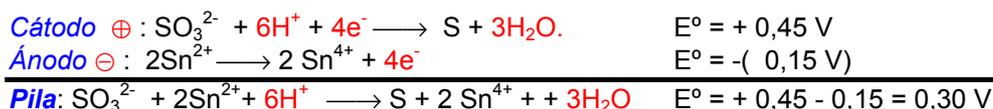


Primero escribimos las semiecuaciones y los potenciales que se nos dan:

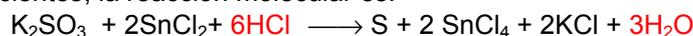
Como el par sulfito/azufre tiene un potencial mayor que sulfito/sulfato esa será la semireacción de reducción y como el par  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  es de oxidación y el par  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  es de reducción la semireacción de oxidación será la primera:



Para que el nº de electrones que se intercambian esté igualado, hay que multiplicar la 2ª por 2.



Luego, introduciendo coeficientes, la reacción molecular es:



en donde hemos tenido en cuenta los dos potasio del primer miembro para ajustar los del segundo miembro que no intervienen en el proceso redox.

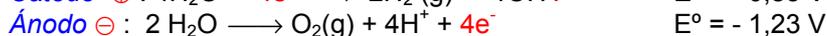
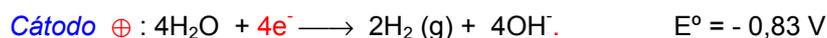


25 En la electrólisis de una disolución acuosa 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- a) Se obtiene hidrógeno en el cátodo y azufre en el ánodo.
- b) Se desprende oxígeno en el ánodo.
- c) En el cátodo se descargan los iones  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ .
- d) En el cátodo se desprende hidrógeno.
- e) La cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  disuelto permanece constante.



En el agua acidulada (con sulfúrico en este caso) lo que se produce es la descomposición del agua obteniéndose hidrógeno y oxígeno ya que los aniones sulfato son más difíciles de oxidar que el agua, por estar por debajo de ella en la serie de tensiones:



- a) Falso, no se obtiene azufre en el ánodo sino oxígeno.
- b) Es verdadero como hemos dicho en la cuestión anterior.
- c) Es falso los iones sulfato no se descargan pues es más fácil que lo haga el agua.
- d) Verdadera.
- e) Al no descargarse los aniones sulfato, la concentración de estos permanece inalterada, verdadero.



26 Tres cubas electrolíticas conectadas en serie contienen disoluciones acuosas de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Al pasar la misma corriente por las tres, en los respectivos cátodos:

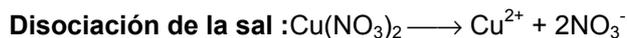
- a) Se depositará la misma cantidad de sustancia en las tres.
- b) En la cuba de  $\text{AgNO}_3$  se depositará mayor cantidad de sustancia.
- c) En las cubas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  se depositará la misma cantidad de sustancia.



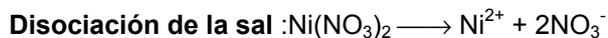
Como a igualdad de corriente y tiempo la carga ( $Q = I \cdot t$ ) es la misma y, si la carga es la misma, la cantidad de sustancia depositada es proporcional a su peso equivalente si calculamos los pesos equivalentes de los metales sabremos que relación habrá entre las cantidades de sustancia depositadas:



Semireacción del catión:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) \Rightarrow \text{Pe}_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{Ag}}}{n \text{e}^-} = \frac{108}{1} = 108 \text{ g/equiv.}$



Semireacción del catión:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) \Rightarrow \text{Pe}_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}}}{n \text{e}^-} = \frac{63,5}{2} = 31,75 \text{ g/equiv.}$



Semireacción del catión:  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s}) \Rightarrow \text{Pe}_{\text{Ni}} = \frac{M_{\text{Ni}}}{n \text{e}^-} = \frac{58,7}{2} = 29,35 \text{ g/equiv.}$

Ahora ya podemos contestar a las cuestiones:

- a) Como los pesos equivalentes son distintos la cantidad de sustancia depositada será diferente en cada cuba.
- b) Como el mayor peso equivalente es el de la plata será en esta donde mayor cantidad de sustancia se deposite.
- c) Falso ya que los pesos equivalentes son distintos, poco, pero diferentes, luego los pesos depositados no serán iguales.



27 Se hace pasar una corriente eléctrica continua, constante, de igual intensidad y durante el mismo tiempo por tres cubas electrolíticas que contienen disoluciones acuosas 0,1 M de HCl, de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente ¿Cuál será la relación de los volúmenes de hidrógeno recogidos en cada cuba?



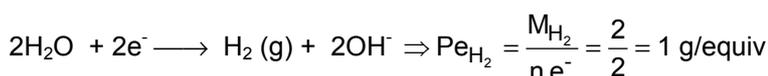
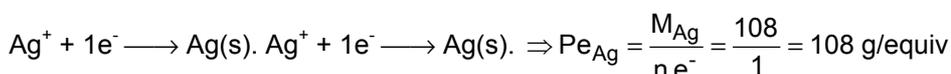
Aunque las concentraciones molares son las mismas y el número de protones suministrados es distinto, en la relación 1, 2, 3 respectivamente como en el cátodo el hidrógeno desprendido procede del agua, los volúmenes serán iguales si la cantidad de electricidad suministrada es la misma en las tres.



28 Tenemos dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones acuosas de AgNO<sub>3</sub> y de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Al pasar una corriente eléctrica simultáneamente por ambas, en la primera se depositan 0,0930 g de plata, ¿qué volumen de H<sub>2</sub>, medido en condiciones normales, se desprenden la segunda?



Como a igualdad de corriente las masas de sustancias depositadas son proporcionales a sus peso equivalentes, necesitamos las semireacciones del cátodo en ambas para hallar los pesos equivalentes:



$$\text{Luego: } \frac{m_{\text{Ag}}}{\text{Pe}_{\text{Ag}}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{\text{Pe}_{\text{H}_2}} \Leftrightarrow m_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{Ag}}}{\text{Pe}_{\text{Ag}}} \cdot \text{Pe}_{\text{H}_2} = \frac{0,0930}{108} \cdot 1 = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ g de H}_2 \text{ que ocuparán un volumen( en cn):}$$

$$V = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ g de H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2}{2 \text{ g de H}_2} \cdot \frac{22,4 \text{ litros}}{1 \text{ mol de H}_2} = 9,63 \cdot 10^{-3} \text{ litros} = 9,63 \text{ ml.}$$



29 Para medir la intensidad de una corriente eléctrica, se utiliza un culombímetro de plata, que se tiene conectado exactamente durante 30,0 minutos. Una vez pesados ambos electrodos, la cantidad media de plata (que ha perdido el ánodo y que ha ganado el cátodo) es de 5,032 g. Calcular la intensidad media de la corriente eléctrica.



La semireacción de electrodo es  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$ .

$$\text{Como } m = \frac{It \cdot M}{nF} \Leftrightarrow I = \frac{m \cdot n \cdot F}{t \cdot M} = \frac{5,032 \text{g} \cdot 196500 \text{C}}{1800 \text{s} \cdot 108 \text{ g/mol}} = 2,498 \text{ A} \approx 2,5 \text{ A.}$$

