

PROBLEMAS PROPUESTOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

1) Para conocer la concentración de una disolución de agua oxigenada, realizamos una valoración redox que puede resumirse en la siguiente reacción: Permanganato de potasio + agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) + ácido sulfúrico produciendo sulfato de manganeso + oxígeno molecular + sulfato de potasio + agua.

a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.

b) Para la valoración de 10 mL de la muestra de agua oxigenada gastamos 50 mL de disolución 0,02 M de permanganato de potasio. Calcula la concentración de la disolución de agua oxigenada.

(Solución: a) $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$

b) 0,25 M)

2) Cuando se hace reaccionar plata con ácido nítrico los productos obtenidos son nitrato de plata, monóxido de nitrógeno y agua.

a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método ion-electrón.

b) ¿Qué volumen del gas monóxido de nitrógeno, medido a 20°C y 750 mmHg, se formará por reacción de 26,95 g de plata con un exceso de ácido nítrico?

(Solución: a) $3 \text{Ag} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$; b) 2,03 L)

3) El orden de los potenciales normales de reducción de estos 3 electrodos, es el siguiente: $E^0(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) > E^0(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) > E^0(\text{Mg}^{2+} | \text{Mg})$. Escribe las ecuaciones ajustadas de 2 de las celdas galvánicas que pueden formarse con ellos.

(Solución: PILA 1: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$; PILA 2: $\text{Cu}^{2+} + \text{Mg} \rightarrow \text{Cu} + \text{Mg}^{2+}$)

4) Considera la celda electroquímica en la que el ion cloro se oxida a cloro molecular y el ion cobre(II) se reduce a cobre.

a) Escribe la reacción química global de la celda.



b) Indica si se trata de una celda galvánica o electrolítica.

Datos: $E^0(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

(Solución: a) $2 \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cu}$; b) Electrolítica)

5) Para la celda galvánica $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, indica:

a) El electrodo de mayor potencial normal.

b) La reacción completa de la pila.

(Solución: a) Cobre ; b) $2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}$)

6) El yodo (I_2) es oxidado a yodato de potasio por acción del permanganato de potasio, en presencia del ácido sulfúrico. En la reacción se forman además dióxido de manganeso, sulfato de potasio y agua.

a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcula los gramos de permanganato de potasio necesarios para obtener 428 gramos de yodato de potasio, teniendo en cuenta que la reacción transcurre con un rendimiento del 70%.

(Solución: a) $3 \text{I}_2 + 10 \text{KMnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6 \text{KIO}_3 + 10 \text{MnO}_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$;

b) 752,38 g)

7) El ozono O_3 , oxida en medio básico al ion ioduro liberando I_2 y quedando él como O_2 . Ajusta la ecuación redox correspondiente.

(Solución: $\text{O}_3 + 2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$)

8) Calcular la cantidad de electricidad que se necesita para obtener 4 litros de oxígeno, medidos a 17°C y 700 mmHg, por electrólisis del agua acidulada con ácido sulfúrico.

¿Qué volumen de hidrógeno se obtiene en las mismas condiciones?

(Solución: 59 830 culombios; 8 L)

9) Calcular la constante de equilibrio de la reacción, ajustándola previamente por el método ion-electrón:





Los potenciales normales son:

$$E^0(\text{BrO}_3^- | \text{Br}_2) = 1,52 \text{ V} ; E^0(\text{MnO}_2 | \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

¿A qué pH la pila formada por estos electrodos tiene un f.e.m. de $-0,422 \text{ V}$? ¿Cuál es la entalpía libre del proceso a $pH = 2$?

(Solución: $K=10^{-49}$; $pH = 2,8$; $371,5 \text{ kJ}$)

10) Se calientan $0,4125 \text{ g}$ de pirolusita con 10 mL de ácido oxálico (etanodioico) $0,5 \text{ M}$ y ácido sulfúrico en exceso; durante este proceso el dióxido de manganeso se reduce al ion manganeso(II) y el ácido oxálico se oxida a dióxido de carbono. El exceso de ácido oxálico se valora después con permanganato de potasio $0,1 \text{ M}$ y se gastan $27,5 \text{ mL}$.

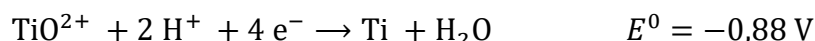
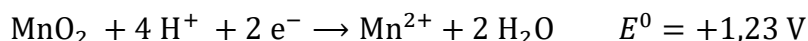
- Ajustar la primera reacción que tiene lugar por el método del ion-electrón.
- Hallar el tanto por ciento de MnO_2 en la muestra de pirolusita analizada.

(Solución: a) $\text{MnO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + \text{MnSO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$; b) $18,45\%$)

11) Se pretende recubrir electrolíticamente con cromo (densidad $7,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) una barra cilíndrica de 4 m de longitud y $0,25 \text{ m}$ de diámetro exterior. La barra se utiliza como cátodo en una disolución de Cr^{2+} , empleando una corriente de 200 A . ¿Qué tiempo se necesitará para recubrir la barra con una capa de $0,025 \text{ mm}$ de espesor?

(Solución: $4,5 \text{ horas}$)

12) Contesta a las preguntas siguientes sobre una celda voltaica basada en estas dos semireacciones:



- Escribe la ecuación de la reacción que produce una f.e.m. positiva y hállala.
- Identifica la semireacción que ocurre en el cátodo. Explícalo.



c) Especifica las condiciones en las que se produce esta f.e.m.

d) Establece cuáles de los cambios enumerados en las partes i a iii afectarán a la f.e.m. calculada en la parte a) para la celda. Para cada cambio, justifica si la f.e.m. crece, decrece o permanece igual. Describe tu razonamiento.

i) La $[\text{Mn}^{2+}]$ se duplica.

ii) El tamaño del electrodo de Ti (s) se duplica.

iii) El pH de ambos compartimentos se incrementa en la misma cantidad.

(Solución: a) $\text{Ti} + 2 \text{MnO}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}^{2+}$ $E^0 = 2,11 \text{ V}$

b) $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$; c) 1 atm, 1M y 25°C)

13) Una muestra de 0,472 g de una aleación de estaño y bismuto se disuelve en ácido sulfúrico para producir iones estaño(II) y bismuto(III). Esta solución se diluye hasta la marca de un matraz aforado de 100 mL y se valora una alícuota de 25 mL con una solución de KMnO_4 0,0107 M, formando iones estaño(IV) y manganeso(II). (Los iones de bismuto no se ven afectados durante esta valoración).

a) Escribir la ecuación ajustada para la reacción del ion MnO_4^- con estaño(II) en solución ácida.

b) Si una titulación media requiere 15,61 mL de la solución de MnO_4^- , calcular el número de moles de MnO_4^- usados en esta titulación media.

c) Determina el porcentaje de estaño en la aleación.

d) Justifica cómo se detecta el punto final de la titulación.

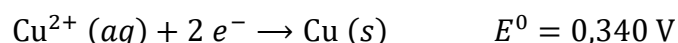
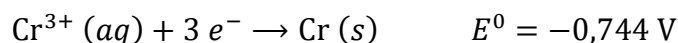
(Solución: a) $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{Sn}^{2+} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Sn}^{4+} + 8 \text{H}_2\text{O}$;

b) $1,67 \cdot 10^{-4}$ moles; c) 42%)



14) Una celda electroquímica se construye con un trozo de alambre de cobre en una solución 1 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y un pedazo de alambre de cromo en una solución 1 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

El potencial estándar de reducción para el ion cromo(III) y para el ion cobre(II) son:



a) Escribe la ecuación ajustada para la reacción espontánea que ocurre en esta celda y calcula el potencial que produce.

b) Se permite que la celda funcione hasta la $[\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$.

(i) Hallar la $[\text{Cr}^{3+}]$.

(ii) Calcular el potencial de la celda con estas concentraciones.

(Solución: a) $2 \text{ Cu} (s) + 3 \text{ Cu}^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow 3 \text{ Cu} (s) + 2 \text{ Cr}^{3+} (aq) \quad E^0 = 1,084 \text{ V}$;

b) (i) 1,60 M; (ii) 1,05 V)

15) Una celda galvánica está basada en las siguientes semireacciones:



a) Escribe la ecuación ajustada para la reacción de la celda.

b) Explica cuál electrodo incrementa su masa cuando la celda funciona.

c) Calcula la f.e.m. de la celda.

d) Determina el valor de ΔG^0 para la reacción de la celda a 25°C .

e) Calcula el valor de la constante de equilibrio para la reacción de la celda a 25°C .

f) Hallar el voltaje de la celda a 25°C si los valores de $[\text{Cr}^{3+}]$ y $[\text{Ni}^{2+}]$ son 0,010 M.

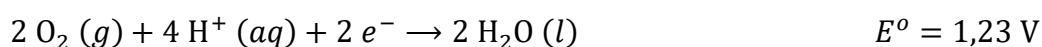
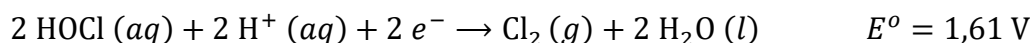


(Solución: a) y c) $3 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{Cr} \rightarrow 3 \text{Ni} + 2 \text{Cr}^{3+}$ $E^0 = 0,508 \text{ V}$; d) -294 kJ ;

e) $3,62 \cdot 10^{51}$; f) $0,488 \text{ V}$)

16) Justifica las siguientes observaciones teniendo en cuenta los principios electroquímicos.

Se proporcionan los potenciales de reducción estándar que figuran a continuación:



a) En una celda voltaica hecha con Cu de CuSO_4 1 M y de Zn de ZnSO_4 1 M, el zinc está en el ánodo y el potencial de celda es mayor que 1 V. Cuando se añade una solución acuosa de sulfito de sodio al CuSO_4 el potencial de la celda decrece sustancialmente.

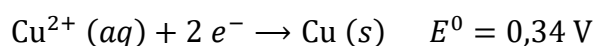
b) El metal de hierro se corroe fácilmente en el aire húmedo pero esta corrosión se puede prevenir recubriendo el hierro con estaño o zinc. La corrosión se evita cuando el revestimiento de zinc está intacto o bien roto. Por el contrario, la corrosión se evita mediante el recubrimiento del hierro con estaño solo mientras dicho recubrimiento permanece intacto, pero se produce más rápidamente la corrosión cuando hay rotura del recubrimiento de estaño.

c) En una solución ácida los iones cloruro e hipoclorito reaccionan para formar gas cloro mientras en la solución básica el gas cloro reacciona para formar iones cloruro e hipoclorito.



17) Consideremos una celda de concentración formada por 2 semireacciones

$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) | \text{Cu} (\text{s})$, con dos medias celdas con dos diferentes concentraciones: 2,0 M y $2,5 \cdot 10^{-2}$ M, respectivamente.



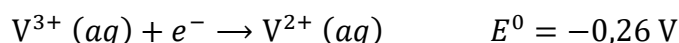
a) Calcula el valor de E^0 para la celda de concentración y justifica porqué tiene ese valor.

b) Calcula la f.e.m. E de la celda para las dos concentraciones dadas.

c) Identificar el ánodo de la celda, justificándolo.

d) Para cada media celda predice si $[\text{Cu}^{2+}]$ crecerá o no cuando la celda funcione.

e) Para la semireacción:



(i) Escribe las semireacciones y ecuación ajustada para la reacción de una celda estándar voltaica hecha con $\text{V}^{3+} (\text{aq}) | \text{V}^{2+} (\text{aq})$ y $\text{Cu}^{3+} (\text{aq}) | \text{Cu} (\text{s})$, así como su f.e.m.

(ii) Identifica la semicelda $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) | \text{Cu} (\text{s})$ (2 M o $2,5 \cdot 10^{-2}$ M) que daría la mayor f.e.m. E en combinación con la semicelda $\text{V}^{3+} (\text{aq}) | \text{V}^{2+} (\text{aq})$, justificándolo.

(iii) Escribe la expresión que puede utilizarse para calcular el valor de E para un valor específico de $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{V}^{2+}]$ y $[\text{V}^{3+}]$.

(Solución: a) 0; b) 0,056 V; e) (i) $2 \text{V}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{V}^{3+} + \text{Cu}$ $E^0 = 0,60 \text{ V}$)

18) Una solución de permanganato de potasio que contiene 3 g por litro se utiliza para valorar una solución de peróxido de hidrógeno que contiene 2 g por litro.

a) ¿Qué volumen de solución de permanganato de potasio de requerirá para reaccionar con 20 mL de solución de peróxido de hidrógeno, que ha sido acidificada con ácido sulfúrico diluido? Ajustar la reacción que tiene lugar.



b) ¿Cuál es la fuerza de la solución de peróxido de hidrógeno, tomando como referencia la cantidad de oxígeno producible?

(Solución: a) 24,8 mL de solución; b) 0,66 volúmenes)

19) Se dispone de dos celdas electrolíticas conectadas en serie: la primera contiene sulfato de níquel(II) (*aq*), y la segunda, nitrato de plata (*aq*). Se hace pasar una corriente eléctrica por el circuito hasta que se depositan 0,650 g de plata en la segunda celda.

a) ¿Cuántos gramos de níquel se depositan en la primera celda?

b) ¿Cuánto tiempo hará falta para que se complete el proceso si la intensidad de la corriente es de 2,5 A?

(Solución: a) 0,177 g; b) 232,52 s)

20) Se preparan dos cubetas electrolíticas conectadas en serie que contienen disoluciones acuosas, la primera con 1 L de nitrato de zinc, 0,50 M y la segunda con 2 L de sulfato de aluminio, 0,20 M.

a) Formula las sales y escribe las reacciones que se producen en el cátodo de ambas cubetas electrolíticas con el paso de la corriente eléctrica.

b) Sabiendo que en el cátodo de la segunda se han depositado 5,0 g del metal correspondiente tras 1 h, calcula la intensidad de corriente que atraviesa las dos cubetas.

c) Calcula los gramos de metal depositados en el cátodo de la primera cubeta en el mismo periodo de tiempo.

d) Transcurrido dicho tiempo, ¿cuántos moles de cada catión permanecen en disolución?

(Solución: a) $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$ en la primera cubeta y $\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$ en la segunda; b) 15 A; c) 18,3 g de Zn; d) 0,22 moles de Zn y 0,61 moles de Al)

