

PROBLEMAS EQUILIBRIOS REDOX

1.- En disolución acuosa y medio ácido del ion permanganato oxida al ion hierro(II) a ion hierro(III). En este proceso el ion permanganato se reduce a ion manganeso(II).

a) Ajuste la correspondiente ecuación iónica por el método del ion-electrón.

b) Calcule la concentración de una disolución de sulfato de hierro(II), expresada en mol/l, si 10 ml de esta disolución han consumido 22,3 ml de una disolución de permanganato de potasio de concentración 0,02 mol/l.

2.- Una pila consta de una semicelda que contiene una barra de platino sumergida en una disolución 1 M de Fe^{2+} y 1 M de Fe^{3+} . La otra semicelda consiste en un electrodo de talio sumergido en una disolución 1 M de ion talio (I).

a) Escriba las semirreacciones en el cátodo y en el ánodo y la reacción global.

b) Escriba la notación de la pila y calcule el potencial estándar.

DATOS: Potenciales estándar de reducción a 25 °C: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$; $E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0,34\text{V}$.

3.- Escribir las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la reacción global en la siguiente pila voltaica: $\text{Pt (s)}/\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})/\text{H}^+(\text{ac}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+/\text{Ag (s)}$.

b) Calcular el potencial global de la misma. DATOS: $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{V}$.

4.- El permanganato potásico, en medio ácido es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno a azufre elemental (S) y el permanganato pasa a ion manganeso(II). Ajuste la reacción de oxidación-reducción, póngala en forma molecular e indique le oxidante, el reductor, la especie que se oxida y la especie que se reduce.

5.- Indique razonadamente si Ni^{2+} tiene capacidad para oxidar Cr (0) al estado de Cr^{3+} , sabiendo que los potenciales normales de reducción, $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ y $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$ valen respectivamente -0,25 y 0,74 V.

6.- Ajuste por el método del ion-electrón la siguiente ecuación:

dicromato potásico + etanol + ácido sulfúrico = sulfato de cromo(III) + ácido etanoico + sulfato potásico + agua

7.- El dicromato de potasio, en medio ácido, oxida a los iones cloruro, hasta cloro, reduciéndose a sal de cromo(III).

1) Escriba y ajuste por el método ion-electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior.

2) Calcule cuántos litros de cloro, medidos a 25 °C y 1,2 atm, se pueden obtener si 100 ml de disolución de dicromato de potasio 0,030 M reaccionan con un exceso de cloruro de potasio, en medio ácido.

DATOS: $R=0,082\text{atm} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K}$.

8.- El yodato potásico en medio ácido sulfúrico reacciona con el yoduro potásico para obtener yodo. a) Ajuste, por el método del ion-electrón, la reacción indicada. b) Calcule el peso equivalente del yodato y del yoduro en esta reacción. DATOS: Masas atómicas: I = 127; O = 16; K = 39.

9.- El ion permanganato en medio ácido sulfúrico, oxida al peróxido de hidrógeno a oxígeno y él se reduce a ion manganeso(II). a) Ajuste por el método del ion-electrón la reacción que tiene lugar. b) Calcule el peso equivalente del permanganato potásico y el peróxido de hidrógeno en esta reacción. DATOS: Masas atómicas: Mn = 55; O = 16; K = 39; H = 1.

10.- Suponiendo condiciones estándar, ¿reaccionarán el ion nitrato y el cinc metálico en medio ácido, para dar ion amonio e iones cinc? Razone la respuesta. En caso afirmativo, ajuste la reacción que tiene lugar entre ellos. DATOS: Potenciales normales: ion nitrato/ion amonio = 0,89 V; ion cinc/cinc metálico = -0,76 V.

11.- Dada la reacción: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$:

a) Ajustarla por el método del ion-electrón (introducir H^+ y H_2O si lo estima necesario).

b) Indicar la especie que se oxida, la que se reduce, el oxidante y el reductor.

12.- Al efectuar la electrolisis de una disolución de HCl se desprende cloro en el ánodo. ¿Qué volumen de cloro, medido en condiciones normales, se desprenderá al pasar una carga de 50.000 C?

DATOS: R = 0,082 atm l/mol K ; F = 96.500 C ; masa atómica Cl = 35,5.

13.- La reacción de ácido clorhídrico con dióxido de manganeso genera cloruro de manganeso(II), cloro y agua.

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

b) ¿Qué volumen de cloro se obtiene, medido a 700 mm de Hg y 30 °C al reaccionar 150 ml de ácido del 35% y densidad 1,17 g/ml, con la cantidad necesaria de dióxido de manganeso.

14.- El nitrato de potasio reacciona con el cinc en presencia de ácido sulfúrico para dar sulfato de cinc, sulfato de amonio, sulfato de potasio y agua. a) Ajuste la reacción. b) Indique los sistemas oxidante y reductor. c) Escriba los procesos anódico y catódico. d) Calcule el peso equivalente del nitrato de potasio en esta reacción.

15.- Prediga qué sucederá si se añade bromo molecular a una disolución acuosa que contenga yoduro de sodio y cloruro de sodio a 25 °C y escriba la(s) reacción(es) química(s) espontánea(s).

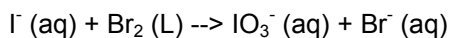
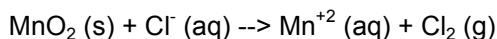
DATOS: Potenciales estándar de reducción a 25 °C (V): $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36$; $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,07$; $\text{I}_2/\text{I}^- = 0,53$.

16.- Dada la reacción $\text{HCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$: a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón. b) Calcule el peso equivalente del oxidante y del reductor. c) Calcule el peso de cromato necesario para obtener 100 g de CrCl_3 si el rendimiento es del 60 % .

17.- Los potenciales normales (estándar) de reducción de los semielementos Zn^{2+}/Zn y Fe^{2+}/Fe son respectivamente -0,76 V y -0,44 V. a) ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de hierro (II), FeSO_4 , le añadimos trocitos de Zn ?

b) Y si le añadimos, en cambio limaduras de Cu ($E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ V}$) . Razone la respuesta.

18.- Las siguientes reacciones transcurren en medio ácido. Ajústelas, completándolas si es necesario con H^+/H_2O . Indique qué especies se oxidan y cuáles se reducen.



19.- Dados los potenciales estándar de reducción : $E^\circ(Mg^{2+}/Mg)=-2,36V$ y $E^\circ (Pb^{2+}/Pb) = -0,126 V$, justifique en qué sentido se producirá la reacción: $Mg^{2+} + Pb = Mg + Pb^{2+}$.

20.- Explique razonadamente si los metales cobre y manganeso reaccionarán con ácido clorhídrico 1,0 M. En caso afirmativo, escriba la correspondiente reacción redox. DATOS: $E^\circ (Mn^{+2}/Mn) = -1,18 V$; $E^\circ (Cu^{2+}/Cu) = +0,34 V$.

21.- El tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) reacciona con el yodo en medio ácido para producir tetratiónato sódico ($Na_2S_4O_6$) y yoduro de sodio. a) Ajustar la ecuación iónica de la reacción mediante el método del ion-electrón. b) Ajustar la ecuación global de la reacción formulada con las sales indicadas y calcular los moles de yodo necesarios para oxidar 2 litros de una disolución 0,8 M en tiosulfato de sodio.

22.- Una pila voltaica está formada por un electrodo de Zn en una disolución A y un electrodo de cobre en una disolución B a 25 °C. Se pide: a) La concentración inicial de cada una de las disoluciones. b) Reacción que tiene lugar en cada electrodo y reacción global. ¿Cuáles son las especies oxidante y reductora? c) Nombre y signo de cada uno de los electrodos. ¿Qué diferencia de potencial proporcionará la pila?.

DATOS: Disolución A: 16,14 g de sulfato de cinc enrasados con agua hasta 100ml.

Disolución B: 24,95 g de sulfato cúprico pentahidratado enrasados hasta 100 ml.

Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5; Zn = 65,4; una.

Potenciales normales de reducción: $E^\circ: Zn^{2+}/Zn = -0,76 V$; $Cu^{2+}/Cu = +0,34 V$.

23.- Se tiene una disolución de ácido nítrico del 27% de riqueza y densidad 1,16 g/ml que se va a emplear como ácido (a) o bien como oxidante (b) reduciéndose en el proceso a NO .

1) Cuál sería su molaridad en cada uno de los dos casos.

2) Cuál su normalidad en cada una de las dos posibilidades (a) y (b).

3) Qué cantidad de ese ácido nítrico reaccionaría con 2g de NaOH disueltos en agua.

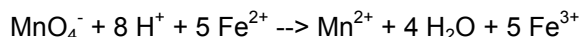
24.- Se hace pasar por una disolución que contiene una sal de oro(III) la misma cantidad de electricidad que libera 2,158 g de plata, depositándose 1,313 g de oro. Sabiendo que la masa atómica de la plata es 108, calcular la masa atómica del oro. Determinar además el número de átomos de plata y de oro depositados así como el de átomos-gramo y equivalentes-gramo. DATOS: Número de Avogadro, $N_A = 6,023 \times 10^{23}$.

SOLUCIONES

1.-a) Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$.

Para igualar el número de electrones intercambiados, se multiplica la segunda semirreacción por 5, y sumando ambas semirreacciones se obtiene la reacción iónica global:



b) N° de moles de $\text{KMnO}_4 = \text{N}^\circ$ de moles de $\text{MnO}_4^- = V M = 0,0223 \text{ l } 0,002 \text{ moles/l} = 4,46 \cdot 10^{-4}$ moles

Como un mol de KMnO_4 reacciona con cinco moles de FeSO_4 , resulta:

N° de moles de $\text{FeSO}_4 = \text{N}^\circ$ de moles de $\text{Fe}^{2+} = 5 \cdot 4,46 \cdot 10^{-4} \text{ moles} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$.

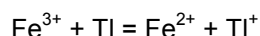
Por tanto, la molaridad de la disolución de FeSO_4 es: $M = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ moles} / 0,01 \text{ l} = 0,223 \text{ moles/l}$.

2.- El electrodo que tiene mayor potencial de reducción (más positivo) se reduce, actuando de polo positivo de la pila (cátodo). El que tiene el menor potencial de reducción (más negativo) actúa de polo negativo (ánodo) y se oxida, invirtiéndose el proceso en la semirreacción y cambiando el signo de su potencial de reducción:

Electrodo positivo (cátodo), reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$; $E^\circ = 0,77 \text{ V}$

Electrodo negativo (ánodo), oxidación: $\text{TI} = \text{TI}^+ + 1 \text{e}^-$; $E^\circ = 0,34 \text{ V}$

Como el número de electrones ya está igualado en ambas semirreacciones, la reacción global de la pila es la suma de ambas:



b.- El potencial estándar de la pila es la suma de los potenciales de las semirreacciones:

$$E^\circ = 0,77 \text{ V} + 0,34 \text{ V} = 1,11 \text{ V}$$

Notación de la pila:



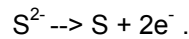
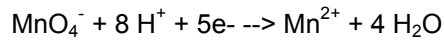
3.- Polo positivo (cátodo), semirreacción de reducción: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- = \text{Ag}$; $E^\circ = 0,80 \text{ V}$

Polo negativo (ánodo), semirreacción de oxidación: $\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$; $E^\circ = 0 \text{ V}$

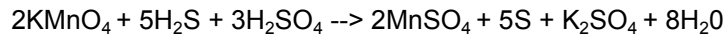
b.- El potencial global de la pila se obtiene sumando los potenciales de ambas semirreacciones (aunque alguna semirreacción se multiplique para igualar los electrones, los potenciales no varían):

$$E^\circ = 0,80 \text{ V} + 0 \text{ V} = 0,80 \text{ V}$$

4.- Las semirreacciones ajustadas son las siguientes:

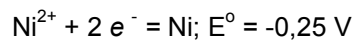
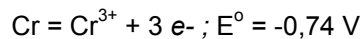


Como el enunciado no especifica qué ácido interviene, supongamos que es ácido sulfúrico. La reacción en forma molecular es:

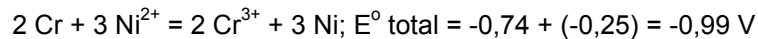


El oxidante, se reduce, es el permanganato potásico ya que capta electrones, el reductor es el sulfuro de hidrógeno pues cede electrones y, por tanto, se oxida.

5.- Las semirreacciones según el enunciado son las siguientes:

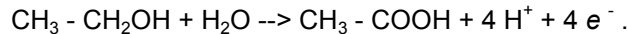


Multiplicando la primera semirreacción por 2 y la segunda por 3, para igualar el número de electrones, y sumando, resulta:

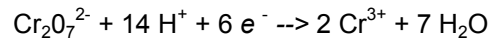


Como $E^\circ \text{ total} < 0$, esta reacción no es posible. Transcurriría espontáneamente en sentido contrario.

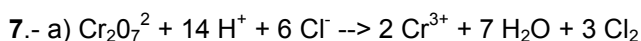
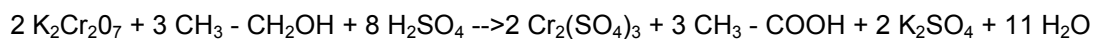
6.- El etanol se oxida a ácido etanoico. La semirreacción de oxidación es:



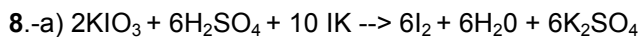
El ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reduce a ion Cr^{3+} , según la semirreacción de reducción siguiente:



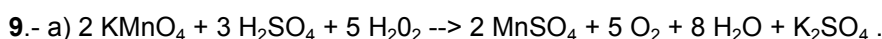
La ecuación molecular que se obtiene es :



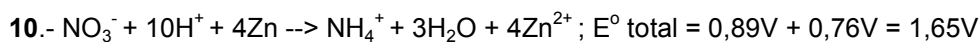
b) 0,183 l.



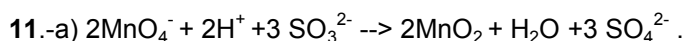
b) 42,8 g/eq y 166 g/eq.



b) eq-g de $\text{KMnO}_4 = 3 \text{ l}, 6 \text{ g}$; eq-g de $\text{H}_2\text{O}_2 = 17 \text{ g}$.



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



b) El ion permanganato es el oxidante (capta electrones) y, en consecuencia, se reduce. El ion sulfito es el reductor (cede electrones), por tanto, se oxida.

12.- 5,82 L de cloro.

13.- $4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $V = 11,3 \text{ L}$ de cloro.

14.- a) $2 \text{KNO}_3 + 8 \text{Zn} + 10 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8 \text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$

b y c) El oxidante (capta electrones) es el ion NO_3^- , que se reduce a NH_4^+ . El reductor (cede electrones) es el Zn, que se oxida a Zn^{2+} .

d) Equivalente-gramo del $\text{KNO}_3 = 12,6 \text{ g}$.

15.- El bromo oxidará al ioduro a iodo. $\text{Br}_2 + 2 \text{I}^- = 2 \text{Br}^- + \text{I}_2$.

Como $E^\circ > 0$, la reacción transcurre espontáneamente.

16.-a) $16 \text{HCl} + 2 \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{KCl}$

b) Eq-g de HCl = 36,5g Eq-g de $\text{K}_2\text{CrO}_4 = 64,7 \text{ g}$

c) 204 g de cromato potásico.

17.-a) $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} = \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$ $E^\circ = 0,44 \text{ V} + 0,76 \text{ V} = 0,32 \text{ V} > 0$ espontánea.

b) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} = \text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ = -0,44 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = -0,78 \text{ V} < 0$ no espontánea. (transcurre al revés).

18.- a) $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

El MnO_2 es el oxidante (se reduce) porque capta electrones. El ion Cl^- cede electrones, es, por tanto, el reductor (se oxida).

b) $\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{Br}^-$. El oxidante (se reduce) es el Br_2 porque capta electrones. El ion I^- cede electrones, es el reductor (se oxida).

19.- $\text{Mg}^{2+} + \text{Pb} = \text{Mg} + \text{Pb}^{2+}$; $E^\circ = -2,36 \text{ V} + 0,126 \text{ V} = -2,234 \text{ V}$.

Como $E^\circ < 0$, la reacción transcurre espontáneamente en sentido contrario: $\text{Mg} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Pb}$.

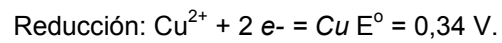
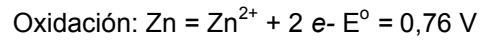
20.- $\text{Cu} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$ $E^\circ = -0,34 \text{ V} < 0$, esta reacción no es posible, el cobre no reacciona con HCl 1 M.

$\text{Mn} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2$ $E^\circ = 1,18 \text{ V} > 0$ el manganeso sí reacciona con HCl 1 M.

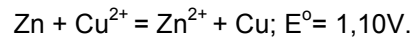
21.- a) $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$ b) $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{NaI}$. Son necesarios 0,8 moles de I_2 .

22.- a) $M_A = 1 \text{ M}$. $M_B = 1 \text{ M}$.

b) El electrodo negativo (ánodo) es el electrodo de Zn, por tener potencial normal negativo, y el electrodo de cobre es el positivo (cátodo):



Sumando las dos semirreacciones se obtiene la reacción global y la diferencia de potencial suministrada por la pila:



23.1) La molaridad es la misma en ambos casos. $M = 4,97 \text{ M}$

2) a) como ácido $N = M = 4,97$. b) como oxidante $N = 4,97 \cdot 3 = 14,91$

3) 10,06 ml de disolución de ácido nítrico.

24.- Se depositan $2 \cdot 10^{-2}$ at-g de plata y $6,67 \cdot 10^{-3}$ át-g de oro.

Esto equivale a $1,205 \cdot 10^{22}$ átomos de plata y $4,02 \cdot 10^{21}$ átomos de oro.