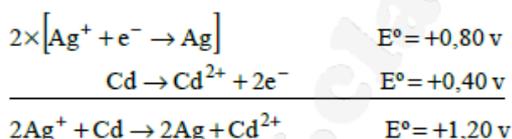
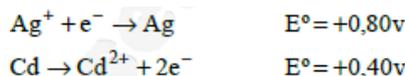


1. **Junio 2014.** Se dispone de dos barras metálicas grandes, una de plata y otra de cadmio, y de 100 mL de sendas disoluciones de sus correspondientes nitratos, con concentración 0,1 M para cada una de ellas.

- Justifique qué barra metálica habría que introducir en qué disolución para que se produzca una reacción espontánea.
 - Ajuste la reacción molecular global que tiene lugar de forma espontánea, y calcule su potencial.
 - Si esta reacción está totalmente desplazada hacia los productos, calcule la masa del metal depositado al terminar la reacción.
- Datos. $E^{\circ}(\text{V})$: $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80$; $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40$ V. Masas atómicas: $\text{Ag} = 108$; $\text{Cd} = 112$.

Solución.

a. Para que puedan producirse reacciones, cada barra deberá introducirse en la disolución de su electrolito, de forma que se establezca una diferencia de potencial entre el metal y la disolución que tenderá a neutralizarse mediante la reacción correspondiente, la barra de plata en la disolución de AgNO_3 y la de cadmio en la de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, la reacción espontánea que se producirá en cada recipiente será aquella que lleve asociado un potencial positivo.



c. Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\begin{aligned} n(\text{Ag}) &= n(\text{Ag}^+) = M \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{L} = 0,01 \text{mol} \\ m(\text{Ag}) &= n(\text{Ag}) \cdot M_A(\text{Ag}) = 0,01 \text{mol} \cdot 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,08 \text{g} \end{aligned}$$

2.

2. **Junio 2014.** Se lleva a cabo la valoración de 100 mL de una disolución de peróxido de hidrógeno con una disolución de permanganato de potasio de concentración 0,1 M, obteniéndose MnCl_2 , O_2 y KCl . La reacción se lleva a cabo en medio ácido clorhídrico y se consumen 23 mL de la disolución de permanganato de potasio.

- Indique el estado de oxidación del manganeso en el ion permanganato y en el dicloruro de manganeso, y del oxígeno en el peróxido de hidrógeno y en el oxígeno molecular. Indique la especie que se oxida y la que se reduce. Indique la especie reductora y la especie oxidante.
 - Formule y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, y la reacción molecular global.
 - Calcule la concentración molar del peróxido de hidrógeno empleado.
 - Calcule el volumen de oxígeno molecular desprendido, medido a 700 mm Hg y 30 °C.
- Dato. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución.

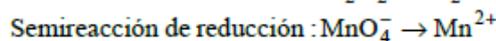
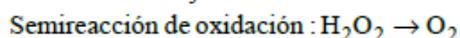
- En el ión permanganato (MnO_4^-), el manganeso tiene número de oxidación +7.
En el dicloruro de manganeso (MnCl_2), el manganeso tiene número de oxidación +2.
En el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el oxígeno tiene número de oxidación -1.
En el oxígeno molecular (O_2), el oxígeno tiene número de oxidación 0.

El ión O_2^{2-} es el REDUCTOR y se OXIDA oxígeno molecular.

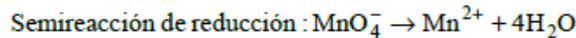
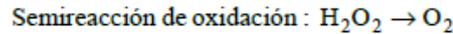
El catión $\text{Mn}(\text{VII})$ es el OXIDANTE y se REDUCE a manganeso (II)

- Reacción no ajustada: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{O}_2 + \text{KCl}$
La reacción se ajusta mediante el método ión-electrón en medio ácido.

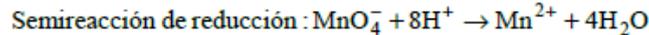
1. Se plantean las semirreacciones de oxidación y reducción en forma iónica.



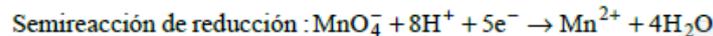
2. Ajustados todos los elementos excepto hidrógeno y oxígeno, se ajusta el oxígeno sumando en el miembro donde falte oxígeno tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno falten



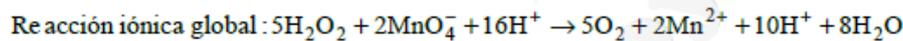
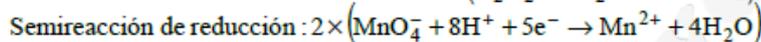
3. Se ajusta el hidrógeno sumando en el miembro donde falte hidrógeno tantos protones como átomos de hidrógeno falten.



4. Se ajustan las cargas sumando electrones en el miembro donde halla exceso de carga positiva o en el miembro donde halla defecto de carga negativa.



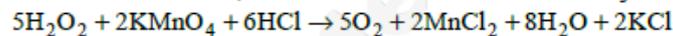
5. Se combinan las ecuaciones para eliminar los electrones, obteniendo la reacción iónica global



Se simplifican los protones de ambos miembros.



6. Se transforman los iones en sales o ácidos, obteniendo la reacción molecular ajustada.



- c. Con los datos del enunciado y la reacción ajustada se puede calcular el número de moles de H_2O_2 que reaccionan, y conocido el volumen donde están contenidos, se calcula la concentración de la disolución de peróxido de hidrógeno.

$$\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} \quad n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4)$$

Teniendo en cuenta que las dos componentes están en disolución.

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} M(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \quad M(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5 \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{2 \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5 \cdot 0,1 \cdot 23 \times 10^{-3}}{2 \cdot 100 \times 10^{-3}} = 0,0575 \text{ mol/L}$$

$$\text{d. } \frac{\text{O}_2}{\text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} \quad n(\text{O}_2) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4) = \frac{5}{2} M(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{5}{2} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 23 \times 10^{-3} \text{ L} = 5,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Aplicando la ecuación de gases ideales, se calcula el volumen.

$$P \cdot V = nRT \quad v = \frac{nRT}{P} = \frac{5,75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 303 \text{ K}}{\left(\frac{700}{760}\right) \text{ atm}} = 0,155 \text{ L}$$

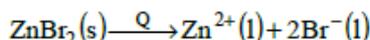
3. Septiembre 2014. Se lleva a cabo la electrolisis de $ZnBr_2$ fundido.

- a) Escriba y ajuste las semirreacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.
 b) Calcule cuánto tiempo tardará en depositarse 1 g de Zn si la corriente es de 10 A.
 c) Si se utiliza la misma intensidad de corriente en la electrolisis de una sal fundida de vanadio y se depositan 3,8 g de este metal en 1 hora, ¿cuál será la carga del ion vanadio en esta sal?

Datos. $F = 96485 \text{ C}$. Masas atómicas: $V = 50,9$; $Zn = 65,4$.

Solución.

a. Al estar fundido el bromuro de cinc se encuentra disociado en sus iones.



- Ánodo: $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$
- Cátodo: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

b. Por estequiometria se puede encontrar la relación entre la masa de cinc depositada y el número de moles de electrones que atraviesan el sistema (cuba electrolítica).

$$\frac{Zn}{e^-} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(e^-) = 2n(Zn) : \begin{cases} n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F} \\ n(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} \end{cases} \Rightarrow \frac{I \cdot t}{F} = 2 \cdot \frac{m(Zn)}{M(Zn)}$$

$$t = \frac{2 \cdot m(Zn) \cdot F}{M(Zn) \cdot I} = \frac{2 \cdot 1(g) \cdot 96485(C \cdot mol^{-1})}{65,4(g \cdot mol^{-1}) \cdot 10(C \cdot s^{-1})} = 295 \text{ s}$$

c. La reacción de reducción del catión vanadio es: $V^{n+} + n e^- \rightarrow V$

$$\frac{V}{e^-} = \frac{1}{n} \Rightarrow n(V) = \frac{1}{n} n(e^-)$$

$$\frac{m(V)}{M(V)} = \frac{1}{n} \cdot \frac{Q}{F} ; \quad \frac{m(V)}{M(V)} = \frac{1}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{F} ; \quad n = \frac{I \cdot t \cdot M(V)}{F \cdot m(V)}$$

$$n = \frac{10(C \cdot s^{-1}) \cdot 3600(s) \cdot 50,9(g \cdot mol^{-1})}{96485(C \cdot mol^{-1}) \cdot 3,8(g)} \approx 5$$

La sal será de V^{5+}

4. Septiembre 2014. Ajuste las siguientes reacciones redox y justifique si son espontáneas:

- a) $Cl_2 + Cd \rightarrow Cd^{2+} + Cl^-$
 b) $Cu^{2+} + Cr \rightarrow Cu + Cr^{3+}$

Datos. $E^\circ(V)$: $Cr^{3+}/Cr = -0,74$; $Cu^{2+}/Cu = 0,34$; $Cd^{2+}/Cd = -0,40$; $Cl_2/Cl^- = 1,36$.

Solución.

Una reacción red-Ox es espontánea si el potencial del proceso es positivo ($\Delta G = -nFE$).

	Semirreacción de oxidación	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	$E^\circ = +0,40 \text{ v}$	
a.	Semirreacción de reducción	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	$E^\circ = +1,36 \text{ v}$	ESPONTÁNEA
		$Cd + Cl_2 \rightarrow Cd^{2+} + 2Cl^-$	$E^\circ_T = +1,76 \text{ v}$	
	Semirreacción de oxidación	$2 \times (Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-)$	$E^\circ = +0,74 \text{ v}$	
b.	Semirreacción de reducción	$3 \times (Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu)$	$E^\circ = +0,34 \text{ v}$	ESPONTÁNEA
		$2Cr + 3Cu^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cu$	$E^\circ_T = +1,08 \text{ v}$	

5. Modelo 2014. A 30 mL de una disolución de $CuSO_4$ 0,1 M se le añade aluminio metálico en exceso.

- a) Escriba y ajuste las semirreacciones de reducción y oxidación e indique el comportamiento oxidante o reductor de las especies que intervienen.
 b) Calcule E^0 y justifique si la reacción es o no espontánea.
 c) Determine la masa de aluminio necesaria para que se consuma todo el sulfato de cobre
 Datos. $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(Al^{3+}/Al) = -1,69 \text{ V}$. Masa atómica: $Al = 27,0$.

A.PUEBLA

Solución:a) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$ (se oxida) reductor $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (se reduce) oxidanteb) $E^0 = 0,34 + 1,69 = 2,03\text{V}$; $E^0 > 0$ (espontánea)c) Reacción iónica global: $3\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{Al}^{3+}$ Moles $\text{Cu}^{2+} = 0,1 \times 0,030 = 0,003$ mol; Moles $\text{Al} = 0,003 \times 2/3 = 0,002$ mol \rightarrow **Masa Al = $0,002 \times 27,0 = 0,054$ g.**

6. **Junio 2013.** Cuando se introduce una barra de Zn en una disolución acuosa de HCl se observa la disolución de la barra y el desprendimiento de burbujas de gas. En cambio, cuando se introduce una barra de plata en una disolución de HCl no se observa ninguna reacción. A partir de estas observaciones:

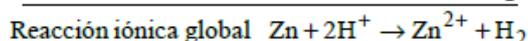
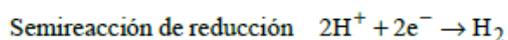
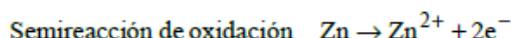
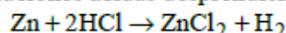
a) Razone qué gas se está desprendiendo en el primer experimento.

b) Justifique qué signo tendrán los potenciales E^0 (Zn^{2+}/Zn) y E^0 (Ag^+/Ag).

c) Justifique si se produce reacción cuando se introduce una barra de Zn en una disolución acuosa de AgCl.

Solución.

a. Algunos metales se disuelven en disoluciones ácidas desprendiendo hidrógeno y formando la sal del metal.



En el proceso se desprende hidrógeno

b. Si una reacción redox es espontánea, su potencial es positivo, en caso contrario será negativo. El potencial de un proceso redox es el la resta del potencial de reducción del cátodo (semireacción de reducción) menos el potencial de reducción del ánodo (semireacción de oxidación) y, teniendo en cuenta que el potencial de reducción del electrodo normal de hidrógeno es cero, por tratarse del electrodo de referencia $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$:

- $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ Espontánea $E^0 > 0$

$$E^0 = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > 0$$

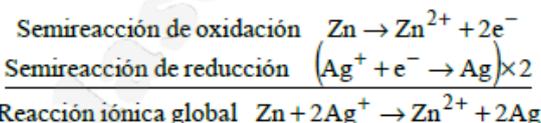
$$0 - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > 0 \Rightarrow E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$$

- $2\text{Ag} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{H}_2$ No espontánea $E^0 < 0$

$$E^0 = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) < 0$$

$$0 - E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) < 0 \Rightarrow E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > 0$$

- c. $2\text{AgCl} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$



$$E^0 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \left\{ \begin{array}{l} E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > 0 \\ E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0 \end{array} \right\} > 0 \Rightarrow \text{ESPONTÁNEO}$$

7. **Junio 2013.** El sulfuro de cobre (II) reacciona con ácido nítrico, en un proceso en el que se obtiene azufre sólido, monóxido de nitrógeno, nitrato de cobre (II) y agua.

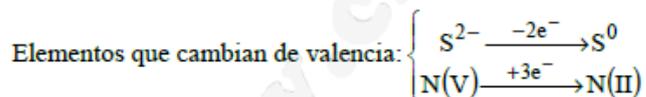
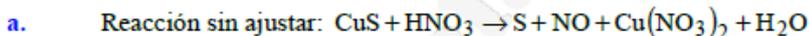
a. Formule y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando cuáles son los reactivos oxidante y reductor.

b) Formule y ajuste la reacción molecular global.

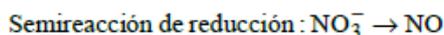
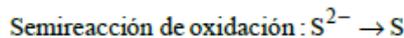
c) Calcule la molaridad de una disolución de ácido nítrico del 65% de riqueza en peso y densidad $1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

d) Calcule qué masa de sulfuro de cobre (II) se necesitará para que reaccione completamente con 90 mL de la disolución de ácido nítrico del apartado anterior.

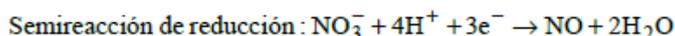
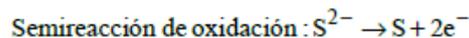
Datos. Masas atómicas: H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0; S = 32,0 y Cu = 63,5.

Solución

Semireacciones iónicas sin ajustar:



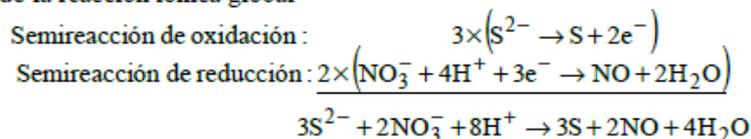
Se ajusta en medio ácido:



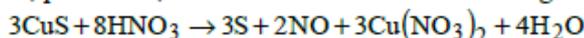
Reductor $\equiv \text{CuS}$

Oxidante $\equiv \text{HNO}_3$

b. Para obtener la ecuación molecular ajustada, se combinan las semirreacciones iónicas eliminando entre las dos los electrones y obteniendo la reacción iónica global



De la reacción iónica global, por tanteo, se obtiene la reacción molecular global.



c. Por factores de conversión: Masa molecular $\text{HNO}_3 = 1 + 14 + 16 \times 3 = 63 \text{ g/mol}$

$$[\text{HNO}_3] = 1,4 \frac{\text{g (d+s)}}{\text{cm}^3 (\text{d+s})} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 (\text{d+s})}{1 \text{ L (d+s)}} \cdot \frac{65 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g (d+s)}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 14,4 \text{ mol/L}$$

d. Por factores de conversión: Masa molecular $\text{CuS} = 63,5 + 32 = 95,5 \text{ g/mol}$

$$m(\text{CuS}) = 90 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{14,4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ L}} \cdot \frac{3 \text{ mol CuS}}{8 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{95,5 \text{ g CuS}}{\text{mol CuS}} = 46,4 \text{ g CuS}$$

8. **Septiembre 2013.** Para llevar a cabo los procesos indicados en los apartados a) y b) se dispone de cloro y yodo moleculares. Explique cuál de estas dos sustancias se podría utilizar en cada caso, qué semirreacciones tendrían lugar, la reacción global y cuál sería el potencial de las reacciones para:

a) Obtener Ag^+ a partir de Ag .

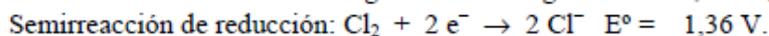
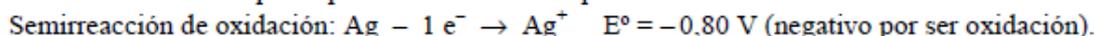
b) Obtener Br_2 a partir de Br^- .

Datos: $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

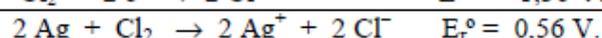
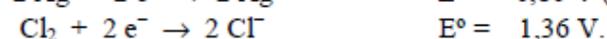
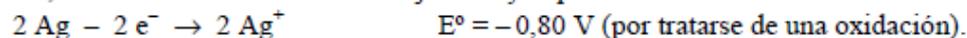
Solución:

a) Para oxidar la plata metálica a catión plata, proceso de oxidación, es necesario utilizar un agente oxidante, un par cuyo potencial estándar de reducción sea superior al del par Ag^+/Ag , y eso lo cumple perfectamente el par Cl_2/Cl^- .

Las semirreacciones que se producen son con sus potenciales estándar de reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada y el potencial estándar de la reacción.



b) Para obtener Br_2 a partir del anión bromuro, proceso de oxidación, hay que utilizar un agente oxidante, un par cuyo potencial estándar de reducción sea superior al del par Br_2/Br^- , y eso lo cumple perfectamente el par Cl_2/Cl^- .

Las semirreacciones que se producen son con sus potenciales estándar de reducción son:

Semirreacción de oxidación: $2 \text{Br}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$ $E^\circ = -1,06 \text{ V}$ (negativo por ser oxidación).

Semirreacción de reducción: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ $E^\circ = 1,36 \text{ V}$.

Al ponerse en juego el mismo número de electrones en ambas semirreacciones, se suman para eliminarlos y la ecuación que aparece es la global iónica ajustada con su potencial de reducción.

$2 \text{Br}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$ $E^\circ = -1,06 \text{ V}$ (negativo por ser oxidación).

$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ $E^\circ = 1,36 \text{ V}$.

$2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$ $E^\circ_r = 0,30 \text{ V}$.

$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ ($E^\circ = -1,06 \text{ V}$).

9. **Modelo 2013.** Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando su respuesta:

a) La reacción redox entre el Sn y el Pb^{2+} es espontánea.

b) El Sn se oxida espontáneamente en medio ácido.

c) La reducción del Pb^{2+} con sodio metálico tiene un potencial $E = 0,125 - 2 \times (-2,713) = 5,551 \text{ V}$.

d) La reducción del Sn^{2+} con sodio metálico tiene un potencial $E = -0,137 - (-2,713) = 2,576 \text{ V}$.

Datos. Potenciales normales de reducción (V): (Sn^{2+}/Sn) = $-0,137$; (Pb^{2+}/Pb) = $+0,125$; (Na^+/Na) = $-2,713$

Solución:

a) Verdadera. $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$ $E^\circ = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0,262 \text{ V} > 0$; espontánea.

b) Verdadera. $\text{Sn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2$ $E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0,137 \text{ V} > 0$; espontánea.

c) Falsa. $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{Na}^+$ $E^\circ = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = 0,125 - (-2,713) \text{ V}$;

[Es también válido decir simplemente que los potenciales de semirreacción no se multiplican por los coeficientes estequiométricos para calcular el potencial total de la reacción.]

d) Verdadera. $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{Sn} + 2 \text{Na}^+$ $E^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -0,137 - (-2,713) \text{ V}$

10. **Modelo 2013.** A 30 mL de una disolución de CuSO_4 0,1 M se le añade polvo de hierro en exceso.

a) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción e indique el comportamiento oxidante o reductor de las especies que intervienen.

b) Calcule E^0 y justifique si la reacción es o no espontánea.

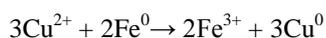
c) Determine la masa de hierro necesaria para llevar a cabo esta reacción.

Datos. $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,04 \text{ V}$

Solución:

a) $3 \times (\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0)$ (se reduce) oxidante

$2 \times (\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^-)$ (se oxida) reductor



b) $E^0 = 0,34 + 0,04 = 0,38 \text{ V}$; $E^0 > 0$ (espontánea)

c) $n \text{ Cu}^{2+} = 0,1 \times 0,030 = 0,003 \text{ mol}$; $n \text{ Fe} = 0,003 \times 2/3 = 0,002 \text{ mol} \Rightarrow \text{masa Fe} = 0,002 \times 56 = 0,112 \text{ g}$.

11. **Junio 2012.** A partir de los valores de los potenciales estándar proporcionados en este enunciado, razone si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:

a) Cuando se introduce una barra de cobre en una disolución de nitrato de plata, se recubre de plata.

b) Los iones Zn^{2+} reaccionan espontáneamente con los iones Pb^{2+} , al ser positivo el potencial resultante.

c) Cuando se introduce una disolución de Cu^{2+} en un recipiente de plomo, se produce una reacción química.

d) Cuando se fabrica una pila con los sistemas Ag^+/Ag y Zn^{2+}/Zn , el ánodo es el electrodo de plata.

Datos. $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,14 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

Solución:

a) Verdadera. Si se produce reacción la barra de cobre se oxida pasando iones a la disolución y los iones de plata se reducen depositándose, por lo que $E^\circ = 0,80 - 0,34 = 0,46 > 0$, sería espontánea.

b) Falsa. Las dos especies son cationes y tenemos los potenciales estándar de reducción de ambos, por lo que no puede producirse una reacción redox si no hay una especie que se oxide (una posible reacción de oxidación sería $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$, pero no se proporciona el potencial)

c) Verdadera. Si se produce reacción el plomo se oxida pasando iones a la disolución y los iones de cobre se reducen depositándose, por lo que $E^\circ = 0,34 - (-0,14) = 0,48 > 0$, sería espontáneo.

d) Falsa. Si es una pila es porque es espontánea, luego tendría que tener $E^\circ > 0$, pero tomando como ánodo el electrodo de plata y como cátodo el de Zn, $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,76 - (0,80) = -1,56 \text{ V} < 0$. El electrodo plata sería el cátodo

12. Junio 2012. Se quiere recubrir la superficie superior de una pieza metálica rectangular de 3 cm × 4 cm con una capa de níquel de 0,2 mm de espesor realizando la electrolisis de una sal de Ni²⁺.

- Escriba la semirreacción que se produce en el cátodo.
 - Calcule la cantidad de níquel que debe depositarse.
 - Calcule el tiempo que debe transcurrir cuando se aplica una corriente de 3 A.
- Datos. Densidad del níquel = 8,9 g·cm⁻³; F = 96485 C; Masa atómica Ni = 58,7.

Solución:

a) La semirreacción de reducción que se produce en el cátodo es: Ni²⁺ + 2 e⁻ → Ni.

b) La superficie a recubrir es 12 cm² y el volumen de níquel que ha de depositarse es V = 12 · 0,02 = 0,24 cm³, que multiplicado por la densidad del níquel proporciona la masa de este metal que se necesita: masa (Ni) = d · V = 8,9 g · cm⁻³ · 0,24 cm³ = 2,136 g.

c) De las leyes de Faraday se deduce la expresión:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{2,136 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96.485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 \text{ A}} = 2.340,62 \text{ s.}$$

13. Septiembre 2012. Ajuste las siguientes reacciones iónicas redox. Indique para cada caso el agente oxidante y el reductor.

- H₂O₂ + Br⁻ + H⁺ → Br₂ + H₂O
- MnO⁴⁻ + Sn²⁺ + H⁺ → Mn²⁺ + Sn⁴⁺ + H₂O

Solución:

Ambas son en medio ácido, ajustamos por el método del ión-electrón:

- Semirreacción oxidación: 2Br⁻ → Br₂ + 2e⁻
Semirreacción reducción: H₂O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → 2H₂O
Reacción iónica global: H₂O₂ + 2Br⁻ + 2H⁺ → Br₂ + 2H₂O
Agente oxidante (se reduce) H₂O₂ Agente reductor (se oxida): Br⁻
- Semirreacción oxidación: Sn²⁺ → Sn⁴⁺ + 2e⁻
Semirreacción reducción: MnO⁴⁻ + 8H⁺ + 5e⁻ → Mn²⁺ + 4H₂O
Reacción iónica global: 2MnO⁴⁻ + 5Sn²⁺ + 16H⁺ → 2Mn²⁺ + 5Sn⁴⁺ + 8H₂O
Agente oxidante (se reduce) MnO⁴⁻
Agente reductor (se oxida): Sn²⁺

14. Modelo 2012. A partir de los potenciales que se dan en los datos, justifique:

- La pareja de electrodos con la que se construirá la pila galvánica con mayor potencial. Calcule su valor.
- Las semirreacciones del ánodo y el cátodo de la pila del apartado anterior.
- La pareja de electrodos con la que se construirá la pila galvánica con menor potencial. Calcule su valor.
- Las semirreacciones del ánodo y el cátodo de la pila del apartado anterior.

Datos. E⁰ (Sn²⁺/Sn) = -0,14 V; E⁰ (Pt²⁺/Pt) = 1,20 V; E⁰ (Cu²⁺/Cu) = 0,34 V; E⁰ (Al³⁺/Al) = -1,79 V

Solución:

- Calculando el potencial de las diferentes parejas de electrodos el resultado es:

$$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt} \text{ y } \text{Al}^{3+}/\text{Al} \quad E^0 = 1,20 - (-1,79) = 2,99 \text{ V}$$

- Ánodo: Al(s) → Al³⁺ + 3e⁻
cátodo: Pt²⁺ + 2e⁻ → Pt(s)

- Calculando el potencial de las diferentes parejas de electrodos el resultado es:

$$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \text{ y } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \quad E^0 = 0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ V}$$

- Ánodo: Sn(s) → Sn²⁺ + 2e⁻
cátodo: Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu(s)

15. Junio 2011.- Suponiendo una pila galvánica formada por un electrodo de Ag(s) sumergido en una disolución de AgNO₃ y un electrodo de Pb(s) sumergido en una disolución de Pb(NO₃)₂, indique:

- La reacción que tendrá lugar en el ánodo.
 - La reacción que tendrá lugar en el cátodo.
 - La reacción global.
 - El potencial de la pila.
- Datos. E⁰ (Ag⁺/Ag) = 0,80 V; E⁰ (Pb²⁺/Pb) = -0,13 V.

Solución:

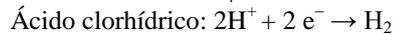
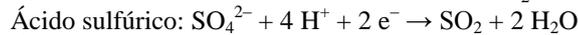
- a) $\text{Pb} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ SR de oxidación: ánodo.
 b) $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ SR de reducción: cátodo.
 c) $\text{Pb} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Ag}$
 d) $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,8 - (-0,13) = 0,93 \text{ V}$

16. Septiembre 2011.- Se intenta oxidar cobre metálico ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$) por reacción con ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Considerando los potenciales indicados:

- a) Escriba y ajuste las semirreacciones de reducción de los tres ácidos.
 b) Calcule E^0 para las reacciones de oxidación del cobre con los tres ácidos y justifique que solo una de ellas es espontánea.
 Datos. $E^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $E^0(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$.

Solución:

a) Semirreacciones de reducción:



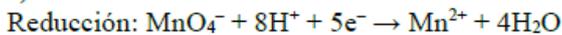
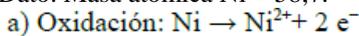
Es importante tener en cuenta que para el ácido clorhídrico no se puede plantear $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ porque es una oxidación y $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ porque aunque es una reducción, el punto de partida debe ser el ácido clorhídrico

- b) El potencial $E^0 = E^0_{\text{reducción}} - E^0_{\text{oxidación}}$
 Con ácido nítrico: $E^0 = 0,96 - (0,34) = 0,62 \text{ V} > 0$; reacción espontánea
 Con ácido sulfúrico: $E^0 = 0,17 - (0,34) = -0,17 \text{ V} < 0$; reacción no espontánea
 Con ácido clorhídrico: $E^0 = 0,0 - (0,34) = -0,34 \text{ V} < 0$; reacción no espontánea

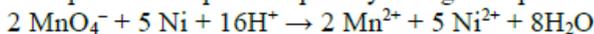
17. Junio 2010. A 50 mL de una disolución ácida de MnO_4^- 1,2 M se le añade un trozo de 14,7 g de Ni(s), obteniéndose Mn^{2+} y Ni^{2+} .

- a) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, y la reacción iónica global.
 b) Justifique cuantitativamente que el MnO_4^- sea el reactivo limitante.
 c) Calcule la concentración final de iones Ni^{2+} y Mn^{2+} en disolución, suponiendo que el volumen no ha variado.
 d) Determine la masa de Ni que queda sin reaccionar.

Dato. Masa atómica Ni = 58,7.



Obtenemos la reacción iónica global sumando ambas tras igualar el número de electrones:
 multiplicando la primera por 6 y la segunda por 2.



b) Calculamos el número de moles iniciales de cada uno

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = 1,2 \cdot 0,05 = 0,06 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Ni}) = 14,7 / 58,7 = 0,25 \text{ mol}$$

Según la estequiometría de la reacción, para una reacción completa $n(\text{MnO}_4^-) / n(\text{Ni}) = 2/5 = 0,4$

En este caso $n_0(\text{MnO}_4^-) / n_0(\text{Ni}) = 0,06 / 0,25 = 0,24$, menor que el valor de reacción completa, luego está en exceso el reactivo indicado en el denominador, y el reactivo limitante es MnO_4^-

c) Según la estequiometría de la reacción, $n_f(\text{Ni}^{2+}) = n_0(\text{MnO}_4^-) \cdot (5/2) = 0,15 \text{ mol}$

$$[\text{Ni}^{2+}]_f = 0,15 / 0,050 = 3 \text{ M}$$

$$n_f(\text{Mn}^{2+}) = n_0(\text{MnO}_4^-) = 0,06 \text{ mol}; [\text{Mn}^{2+}]_f = 0,06 / 0,050 = 1,2 \text{ M}$$

$$\text{d) } n_f(\text{Ni}) = n_0(\text{Ni}) - n_f(\text{Ni}^{2+}) = 0,25 - 0,15 = 0,1 \text{ mol Ni}$$

$$m_f(\text{Ni}) = 0,1 \cdot 58,7 = 5,87 \text{ g Ni}$$

18. Junio 2010.- Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) En una pila galvánica, la reacción de reducción tiene lugar en el ánodo.
 b) En la pila Daniell, la reducción de los cationes Cu^{2+} tiene lugar en el polo positivo de la pila.
 c) En una pila galvánica, el polo negativo recibe el nombre de cátodo.
 d) En la pila Daniell, la oxidación del Zn tiene lugar en el ánodo.

Solución:

Una pila galvánica o de Daniell es un dispositivo que produce corriente eléctrica a partir de una reacción espontánea de oxidación-reducción. Consta de dos electrodos, unidos por un conductor eléctrico, sumergidos en dos disoluciones conectadas por un puente salino, que cierra el circuito y mantiene la neutralidad eléctrica de las dos disoluciones, anódica y catódica.

a) Falsa. En toda pila galvánica el polo negativo, ánodo, lo constituye el electrodo con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, y en él tiene lugar la reacción de oxidación.

- b) Verdadera. En la pila galvánica o de Daniell el polo positivo, cátodo, lo forma el electrodo con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, y en él tiene lugar la reacción de reducción, por lo que los iones Cu^{2+} se reducen a Cu. Esto se comprueba por el aumento de peso que experimenta la barra de cobre.
- c) Falsa. Cómo se ha expuesto en el apartado a), el polo negativo de la pila recibe el nombre de ánodo.
- d) Verdadera. En el ánodo de la pila se produce la oxidación del electrodo Zn a iones Zn^{2+} . La demostración de este hecho se comprueba por la disminución del peso de la barra de cinc.

19. Septiembre 2010.- En dos recipientes que contienen 100 mL de disolución 1 M de sulfato de cinc y nitrato de plata, respectivamente, se introducen electrodos de cobre metálico. Sabiendo que solo en uno de ellos se produce reacción:

a) Calcula los potenciales estándar de las dos posibles reacciones y justifica cuál se produce de forma espontánea. Para el proceso espontáneo, indica la especie que se oxida y la que se reduce.

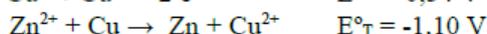
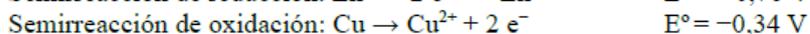
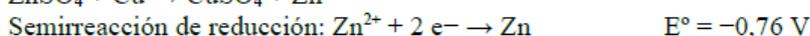
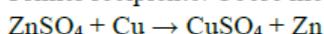
b) Calcula qué masa de cobre ha reaccionado en el proceso espontáneo cuando se consume totalmente el otro reactivo.

DATOS: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Solución:

a) En los dos recipientes de producirse alguna reacción será la reducción del catión metálico mediante la oxidación del Cu.

- Primer recipiente. Cobre metálico en disolución de sulfato de cinc (Zn^{2+} , SO_4^{2-}).

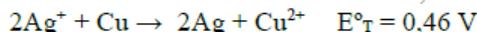
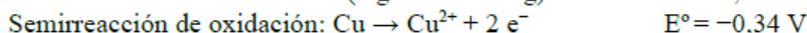
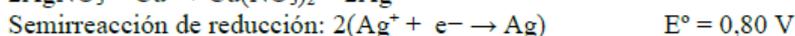
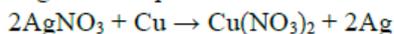


Para la reacción redox, la energía libre se relaciona con el potencial

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

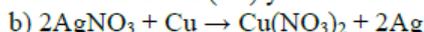
$$E^\circ < 0 \rightarrow \Delta G^\circ > 0 \text{ Proceso no espontáneo}$$

- Segundo recipiente. Cobre metálico en disolución de nitrato de plata (Ag^+ , NO_3^-).



$$E^\circ > 0 \rightarrow \Delta G^\circ < 0 \text{ Proceso espontáneo}$$

Se oxida el cobre (Cu) y se reduce el catión plata (Ag^+)



Por estequiometria, conocida la masa de nitrato de plata que reacciona se calcula la cantidad de cobre que se oxida.

$$\frac{n(\text{Cu})}{n(\text{AgNO}_3)} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{AgNO}_3)$$

$$\text{Como se trata de una disolución } M = n/V \Rightarrow n = M \cdot V$$

$$n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} M \cdot V = 0,5 \cdot 1 \cdot 100^{-3} = 0,05 \text{ moles}$$

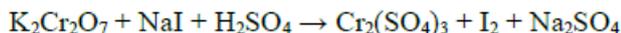
$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,05 \text{ mol} \cdot 63,5 \text{ g/mol} = 3,175 \text{ g}$$

20. Septiembre 2010.- El dicromato de potasio oxida al yoduro de sodio en medio ácido sulfúrico originándose, entre otros, sulfato de sodio, sulfato de cromo (III) y yodo.

- a) Formula las semirreacciones de oxidación y reducción.
- b) Formula la reacción iónica y di cuáles son las especies oxidante y reductora.
- c) Formula la reacción molecular.
- d) Justifica si el dicromato de potasio oxidará al cloruro de sodio.

DATOS: $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$.

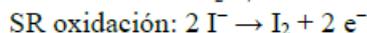
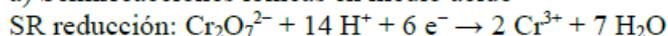
Solución:



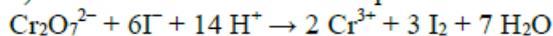
El cromo gana electrones y se reduce de número de oxidación VI a III

El yodo se oxida y su número de oxidación pasa de -1 a 0

a) Semirreacciones iónicas en medio ácido

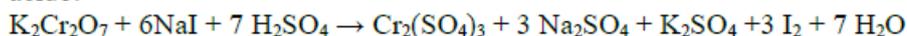


b) Se combinan las reacciones para eliminar los electrones (multiplicamos la SR oxidación por 3)



Oxidante: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; reductor: NaI (también es válido $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y I^- , respectivamente)

c) Se completan las especies iónicas formando sales, y los protones se transforman en moléculas de ácido.



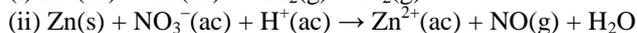
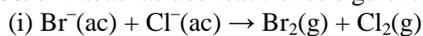
d) Para que un proceso red-ox sea espontáneo, el potencial debe ser positivo ($\Delta G = -nFE$). El

potencial de un proceso red-ox es la suma de los potenciales de cada una de las semirreacciones.

$$E^\circ = E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-) = E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + (-E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-))$$

$$E^\circ = 1,33 + (-1,36) = -0,03 \text{V} < 0 \text{ Proceso no espontáneo}$$

21. Junio 2009.- Dadas las dos reacciones siguientes sin ajustar:



a) Justifique por qué una de ellas no se puede producir.

b) Ajuste las semirreacciones de oxidación y de reducción de la reacción que sí se puede producir.

c) Ajuste la reacción global de la reacción que sí se puede producir.

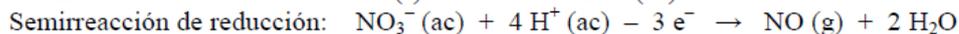
d) Justifique si es espontánea dicha reacción.

Datos. $E^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,06 \text{ V}$; $E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96 \text{ V}$

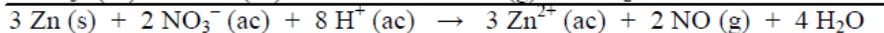
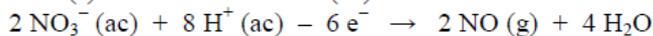
Solución:

a) Toda reacción de oxido-reducción transcurre con dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción. Por ello, la reacción (i) nunca puede tener lugar por producirse en ella dos semirreacciones de oxidación. Tanto el ión Br^- como el Cl^- se oxidan para producir las moléculas Br_2 y Cl_2 , lo cual es imposible.

b) La reacción que se produce es la (ii), siendo sus semirreacciones de oxidación y reducción las siguientes:



c) Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



d) La semirreacción de oxidación transcurre en el ánodo de una pila, mientras que en el cátodo de la misma se produce la de reducción. Luego, como $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, sustituyendo valores y operando: $E^\circ_{\text{pila}} = 0,96 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,72 \text{ V}$, por lo que al ser $E^\circ_{\text{pila}} > 0$, la reacción es espontánea.

22. Junio 2009.- Una pieza metálica de 4,11 g que contiene cobre se introduce en ácido clorhídrico obteniéndose una disolución que contiene Cu^{2+} y un residuo sólido insoluble. Sobre la disolución resultante se realiza una electrolisis pasando una corriente de 5 A. Al cabo de 656 s se pesa el cátodo y se observa que se han depositado 1,08 g de cobre.

a) Calcule la masa atómica del cobre.

b) ¿Qué volumen de cloro se desprendió durante el proceso electrolítico en el ánodo (medido a 20 °C y 760 mm de Hg)?

c) ¿Cuál era el contenido real de Cu (en % peso) en la pieza original, si al cabo de 25 minutos de paso de corriente se observó que el peso del cátodo no variaba?

Datos. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}$.

Solución:

a) En el cátodo se produce la reducción del metal según la semirreacción $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, y aplicando la ecuación deducida de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M(\text{Cu}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow M(\text{Cu}) = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{1,08 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{5 \cdot 656 \text{ s}} = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) En el ánodo se oxidan los iones Cl^- según la semirreacción $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ y aplicando nuevamente la ecuación deducida de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \cdot 656 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ que son } \frac{1,21 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,017 \text{ moles.}$$

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

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,017 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,41 \text{ L}$$

c) El contenido real de cobre en la pieza original es de 1,08 g, al que corresponde el porcentaje :

$$\% = \frac{1,08 \text{ g}}{4,11 \text{ g}} \cdot 100 = 26,28 \%$$

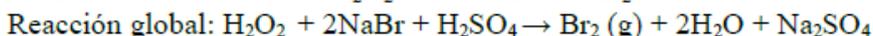
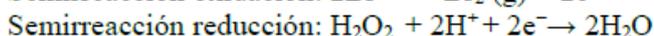
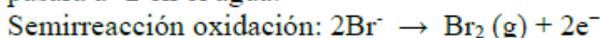
23. Septiembre 2009.- Se quiere oxidar el ion bromuro, del bromuro de sodio, a bromo empleando una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno 0,2 M en presencia de ácido sulfúrico. Respecto a dicha reacción:

- Ajuste las semirreacciones iónicas y la reacción molecular global.
 - Calcule el potencial estándar para la reacción global.
 - Calcule la masa de bromuro de sodio que se oxidaría a bromo empleando 60 mL de peróxido de hidrógeno.
 - Calcule el volumen de bromo gaseoso, medido a 150 °C y 790 mm Hg, desprendido en el proceso anterior.
- Datos: $E^0 \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,06 \text{ V}$; $E^0 \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,77 \text{ V}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; masas atómicas: Na = 23; Br = 80.

Solución:

a) Oxidar el ión bromuro (Br^-) con número de oxidación -1 pasará a bromo gas (Br_2) con número de oxidación 0.

La reducción será del oxígeno en el peróxido de hidrógeno donde tiene número de oxidación -1 que pasará a -2 en el agua.



b) $E^0_{\text{Global}} = E^0_{\text{Reducción}} - E^0_{\text{Oxidación}} = 1,77 - 1,06 = 0,71 \text{ V}$

c) $M = n(\text{H}_2\text{O}_2) / V(\text{H}_2\text{O}_2)$: El número de moles de peróxido de hidrógeno será $0,2 \cdot 0,06 = 0,012$

Según la estequiometría de la reacción, la proporción entre moles de peróxido de hidrógeno y de bromuro de sodio es de 1 a 2,

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) / n(\text{NaBr}) = \frac{1}{2}$$

luego $n(\text{NaBr})$ serían $2 \cdot 0,012 = 0,024$ moles de bromuro de sodio.

La masa molecular del bromuro de sodio es $23 + 80 = 103$

El número de gramos de 0,024 moles es de $0,024 \text{ mol} \cdot 103 \text{ g/mol} = 2,47 \text{ g}$

d) Según la estequiometría de la reacción, la proporción entre moles de peróxido de hidrógeno y de bromo gaseoso es 1 a 1, luego el número de moles de bromo gaseoso es también 0,012

Utilizando la ley de los gases ideales

$$V = nRT/P = 0,012 \cdot 0,082 \cdot (273 + 150) / (790/760) = 0,4 \text{ L}$$

24. Junio 2008.- Dada la reacción en la que el ion permanganato (tetraoxomanganato (VII)) oxida, en medio ácido, al dióxido de azufre, obteniéndose ión tetraoxosulfato (VI) e ion manganeso (II),

- Ajuste la reacción iónica por el método del ionelectrón.
 - Calcule el potencial estándar de la pila y justifique si la reacción será o no espontánea en esas condiciones.
 - Calcule el volumen de una disolución de permanganato 0,015M necesario para oxidar 0,32g de dióxido de azufre.
- Datos: Potenciales estándar de electrodo: $\text{MnO}_4/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} = +1,51 \text{ V}$; $\text{SO}_4^{-2}, \text{H}^+/\text{SO}_2(\text{g}) = +0,17 \text{ V}$;

Pesos atómicos: S = 32 y O = 16

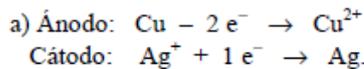
Solución:

- a) Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ **x2**
 Oxidación: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ **x5**
 $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 20\text{H}^+$;
 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
- b) $E^\circ = 1,51\text{V} - 0,17\text{V} = 1,34\text{V}$. Si será espontánea al ser $E^\circ > 0$ y por tanto $\Delta G^\circ < 0$
- c) $n(\text{SO}_2) = 0,32\text{g}/64\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $n(\text{MnO}_4^-) = 0,005\text{moles}(\text{SO}_2) \cdot 2\text{moles}(\text{MnO}_4^-)/5\text{moles}(\text{SO}_2) = 0,002\text{ moles}$
 $V(\text{MnO}_4^-) = 0,002\text{moles}/0,015\text{moles}\cdot\text{L}^{-1} = 0,1333\text{L} = 133,3\text{mL}$

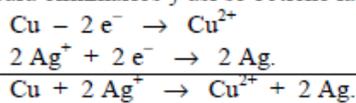
25. septiembre 2008.- En una pila electroquímica, el ánodo está formado por una barra de cobre sumergida en una disolución acuosa de nitrato de cobre (II), mientras que el cátodo consiste en una lámina de plata sumergida en una disolución acuosa de nitrato de plata.

- Formula las semirreacciones del ánodo y del cátodo.
- Formula la reacción global iónica y molecular de la pila.
- Explica de forma justificada por qué se trata de una pila galvánica.
- Indica razonadamente el signo de ΔG° para la reacción global.

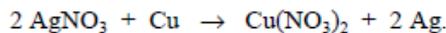
Solución:



b) Para igualar los electrones intercambiados se multiplica la semirreacción anódica por 2, se suman para eliminarlos y así se obtiene la reacción global iónica ajustada:



Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda ésta ajustada:



c) Por ser un dispositivo que genera una corriente eléctrica a partir de una reacción de oxidación-reducción espontánea.

d) La fuerza electromotriz de una pila viene dada por la expresión $E_r^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, y si el valor de E_r° es positivo la reacción es espontánea, lo que pone de manifiesto que $\Delta G^\circ < 0$, condición de espontaneidad de una reacción química. Si por el contrario E_r° es negativo la reacción no es espontánea y, por ello, $\Delta G^\circ > 0$.

$E_r^\circ = 0,80\text{V} - 0,34\text{V} = 0,46\text{V}$, lo que pone de manifiesto que $\Delta G^\circ < 0$, es decir, es negativo y la reacción es espontánea.

https://1c9ad7c4-a-62cb3a1a-s-sites.googlegroups.com/site/fiquipediabackup01mar2015/home/recursos/recursospau/ficheros-pau-quimica-por-bloques/Q7-PAU-Electroqu%C3%ADmica-soluc.pdf?attachauth=ANoY7cqxyYNTpR7VkxMRrcUL94-V4qvkpTI_35O1a7iAwUq_H4YrJ-De3kG0CJmsLe7i05ccME46_vdf0zZPd7hcl2WUT4sMWBqpBNQy7cwKLDHeQkk5DSovFClcHxKgoOR7InMUAzGzQaAMNIhqf7OH9ImTH06Al7t7iPSZli9wC_JFKKPRtHRoCyha2WY_xzmPkulV2MND7cPhEeKRRgiOmMKP0Vmco1s4aJOj2KrIjcS_VBuT0r1DXaz8cLw4e0fDKZruDeH1L-a14hdw0Np6hhyIJq9gjc6yM_CoEx8jP-H7xeFMD02Ur7YBRf9SJ4NO_L4G-m4UYrKbDE_DPLy2f0cozFkUA%3D%3D&attredirects=0