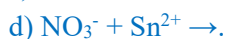


SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE SEGUIMIENTO POR LA SUSPENSIÓN DE CLASES A PARTIR DEL 16 DE MARZO:

Espontaneidad de reacciones redox. (día 14 de abril)

14) A partir de los datos de potenciales de reducción, deduce si se producirán las siguientes reacciones de oxidación-reducción:



En todo lo que sigue se emplean exclusivamente potenciales de reducción, por lo que $E_{\text{pila}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$. La reacción es espontánea si E_{pila} es > 0 . También puede invertirse el potencial de la reacción de oxidación y comprobar que, si este valor es negativo, no supera en valor absoluto al de reducción.

En el apartado **a)**, el permanganato se reduce (el anión permanganato NO PUEDE oxidarse) en medio ácido a Mn^{2+} con $\varepsilon^0 = +1,52$ V o bien a MnO_2 con $\varepsilon^0 = +1,67$; sin embargo, en medio básico se reduce a MnO_2 con $\varepsilon^0 = +0,59$. Por otra parte, el Sn^{2+} solo puede oxidarse (si el permanganato se reduce, la otra especie debe oxidarse) a Sn^{4+} y este dato (el potencial de reducción del proceso $\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$) no viene en la tabla mencionada de la página 182, pero su valor encontrado en otras tablas (véase https://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Tabla_de_potenciales_de_reducci%C3%B3n) es $\varepsilon^0 = +0,150$ V. En TODOS los casos, **el proceso será espontáneo** pues el potencial de reducción del permanganato es superior al de oxidación del catión estaño(2+).

En el apartado **b)**, de manera análoga al caso anterior, el anión nitrato solo puede reducirse y el catión manganeso oxidarse. En la tabla solo aparece la reducción del nitrato a NO, con $\varepsilon^0 = +0,96$ V, pero también puede ser a NO_2 , con $\varepsilon^0 = +0,80$ V (véase el dato en el enlace dado arriba). El catión manganeso(2+) podrá oxidarse a varias especies: a permanganato, con $\varepsilon^0 = +1,52$, a MnO_2 , con $\varepsilon^0 = 1,23$ V. Es evidente entonces que como estos potenciales de reducción del manganeso son superiores a los del nitrato, la reacción NO puede ocurrir y **el sentido espontáneo sería el contrario**.

En el apartado **c)**, el permanganato solo podría reducirse, como se ha dicho en el a) y por tanto el yodato debería oxidarse a peryodato. Pero el dato de potencial de reducción del peryodato ($\text{IO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$) no es fácil de encontrar (no viene en la tabla), y su valor es $\varepsilon^0 = +1,589$ V. Por lo tanto, comparando este valor con los del permanganato dados arriba, el proceso indicado solo puede ocurrir de manera espontánea **si el permanganato se reduce a MnO_2 en medio ácido**. Y en ese caso sí **sería espontánea**.

En el apartado **d)**, tenemos un proceso del que ya hemos buscado los datos, así que comparando los potenciales de reducción del nitrato con los de oxidación del estaño(2+), tenemos que el proceso **sí es espontáneo** (el potencial de reducción del nitrato es $+0,96$ V o $+0,80$ V, según a qué especie se reduzca, mientras que el de reducción del estaño(4+) es $+0,15$ V). Por tanto el nitrato oxida al estaño(2+) a estaño(4+).

15) En un laboratorio disponen de las siguientes sustancias:

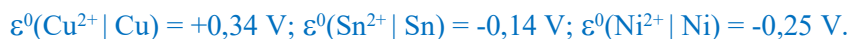
Metales	Sn (s)	Cu (s)	Ni (s)
Soluciones	KNO_3 (ac) 3 M	CuSO_4 (ac) 1 M	NiSO_4 (ac) 1 M

Utilizando solo las sustancias de esta tabla, responde:

a) ¿Cómo se puede conseguir una solución que contenga iones Sn^{2+} ? Justifica la respuesta.

b) Explica el procedimiento experimental para construir en el laboratorio una pila que, en condiciones estándar, dé la mayor fuerza electromotriz posible. Indica todo el material necesario y el nombre y la polaridad de cada uno de sus electrodos.

Datos de los potenciales estándar de reducción a 25 °C:



La respuesta al apartado **a)** es inmediata si se recuerda que el nitrato es un buen oxidante (no nos dan el valor de su potencial de reducción, pero del ejercicio anterior se ve que puede ser +0,96 V o +0,80 V, según a qué especie se reduzca), así que para obtener una disolución que contenga cationes Sn^{2+} basta añadir Sn a la disolución de nitrato de potasio, donde ocurrirá, por ejemplo, el proceso (que es espontáneo si se comparan los potenciales del nitrato y el de reducción del estaño):



[En realidad, si el proceso tiene lugar en medio ácido, también se necesita un ácido que aporte los protones, así que eso de “utilizando solo las sustancias de la tabla” habría que tomarlo en sentido relativo. Ciertamente, los protones pueden salir de la autoionización del agua, pero entonces la disolución se hace básica y los potenciales podrían cambiar.]

En cuanto a la segunda parte del ejercicio, la pila debe estar formada por un cátodo que tiene a la especie con mayor potencial de reducción y un ánodo que tiene a la especie con menor potencial de reducción, y esto se conseguirá utilizando el cobre y el níquel. Construiríamos la pila poniendo en un vaso de precipitados la disolución de sulfato de cobre, en la que se sumerge el cobre metálico (supuestamente una barra). En otro vaso de precipitados se pondría la disolución de sulfato de níquel en la que se sumerge el níquel metálico (supuestamente una barra). Ambas barras se conectan mediante un hilo metálico conductor. Ambas disoluciones se conectan mediante un tubo en U lleno de una disolución salina (nos vale el nitrato de potasio) y con sus extremos tapados por algodón u otro material permeable al paso de iones (ejemplos gráficos similares los tienes en las páginas 176 y 178 del texto).

El **electrodo negativo** o **ánodo**, donde ocurre la oxidación, es el correspondiente al **níquel**.

El **electrodo positivo** o **cátodo**, donde ocurre la reducción, es el correspondiente al **cobre**.

El potencial estándar de esta pila será: $\varepsilon^0_{\text{pila}} = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ánodo}} = +0,34 \text{ V} - (-0,25 \text{ V}) = +0,59 \text{ V}$.

17) Usando los datos de las tablas de potenciales de reducción, indica cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas:

a) El $\text{Fe}(\text{s})$ se oxida a Fe^{2+} al tratarlo con ácido clorhídrico 1 mol L^{-1} .

b) El $\text{Cu}(\text{s})$ se oxida a Cu^{2+} al tratarlo con ácido clorhídrico 1 mol L^{-1} .

c) El $\text{Cu}(\text{s})$ se oxida a Cu^{2+} al tratarlo con ácido nítrico 1 mol L^{-1} .

En cualquier proceso redox que implique a dos sustancias, para que este sea espontáneo, la especie que se oxida debe ser la que tenga menor potencial de reducción y la que se reduce la que lo tenga mayor.

En los tres casos, para que ocurra la oxidación del metal, se deberá reducir o bien el anión del ácido, o bien el H^+ a H_2 . El potencial estándar de este último proceso es, por tomarse como referencia, 0,00 V. El anión cloruro no puede reducirse, pero sí el anión nitrato (como se ha visto en el primer ejercicio de esta hoja, con potenciales +0,96 V o 0,80 V según el producto de la reducción).

Con lo anteriormente dicho:

En el apartado **a)** el potencial de reducción del Fe^{2+} a Fe tiene como valor -0,44 V. Esto significa que sí puede oxidarse frente al H^+ del ácido clorhídrico, que se reducirá, dado que el potencial de reducción del catión hierro(2+) es menor que el del hidrógeno. La afirmación es **verdadera**.

En el apartado **b)** tenemos que el potencial de reducción del Cu^{2+} a Cu tiene como valor +0,34, que es mayor que el del hidrógeno. Esto significa que el ácido clorhídrico no puede oxidar al cobre. La afirmación es **falsa**.

En el apartado **c)** tenemos que, aunque el H^+ no puede reducirse frente al Cu , el anión nitrato sí porque los potenciales de reducción del nitrato son ambos mayores que el del cobre. Así pues, la afirmación es **verdadera**.

18) Deduce si el cloro o el yodo pueden reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} , en medio acuoso, a partir de los siguientes datos:

Datos: $\mathcal{E}^0[\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}] = 0,77 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-] = 1,36 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{I}_2 | \text{I}^-] = 0,54 \text{ V}$.

El ejercicio pide que la reacción de reducción (el hierro se oxida) tenga un potencial mayor que el potencial de reducción del hierro. Esto no lo cumple el yodo, pero sí el cloro. Dicho de otra manera, si se construyeran ambas posibles pilas, la primera con el cloro y la segunda con el yodo, los potenciales de la pila, en el sentido pedido de oxidación del hierro serían:

$$E_{\text{pilaCl}}^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0 = 1,36 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,59 \text{ V}.$$

$$E_{\text{pilaI}}^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0 = 0,54 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = -0,23 \text{ V}.$$

Solo la primera tiene un valor positivo y por tanto es una reacción espontánea. La segunda solo ocurrirá de modo forzado.

21) A la vista de los potenciales normales de reducción, razona:

a) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución 1 mol L^{-1} de ácido clorhídrico.

b) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 mol L^{-1} .

c) Si el sodio metálico podrá reducir a los iones $\text{Cu}(2+)$.

Datos: $\mathcal{E}^0[\text{Na}^+ | \text{Na}] = -2,71 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{H}^+ | \text{H}_2] = 0,00 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}] = 0,34 \text{ V}$.

Para responder al punto **a)** podemos construir la pila correspondiente y ver cuál será el potencial de la pila. Para que se desprenda hidrógeno (H_2) se deben reducir los protones del ácido clorhídrico y por otra parte se debe oxidar el sodio metálico a catión Na^+ . Esto significa que el potencial de la pila, utilizando los datos de potenciales de reducción, será:

$$\mathcal{E}_{\text{pila}}^0 = \mathcal{E}_{\text{cátodo}}^0 - \mathcal{E}_{\text{ánodo}}^0 = 0,00 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) = +2,71 \text{ V}$$

Como el valor es positivo, la reacción es espontánea y por tanto **sí se desprenderá hidrógeno** al introducir la barra de sodio en la disolución de HCl.

En cuanto al apartado **b)**, con el mismo planteamiento, tendremos:

$$\mathcal{E}_{\text{pila}}^0 = \mathcal{E}_{\text{cátodo}}^0 - \mathcal{E}_{\text{ánodo}}^0 = 0,00 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = -0,34 \text{ V}.$$

Como el valor es claramente negativo, este proceso no ocurrirá espontáneamente y **no se desprenderá hidrógeno** al sumergir la barra de cobre en la disolución de HCl.

Para responder al apartado **c)**, debemos suponer una disolución 1 mol L^{-1} de iones Cu^{2+} , que deberían reducirse a cobre metálico al tiempo que se oxida el Na metálico a catión Na^+ . Con esto, la pila correspondiente tendría un potencial dado por:

$$\mathcal{E}_{\text{pila}}^0 = \mathcal{E}_{\text{cátodo}}^0 - \mathcal{E}_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) = +3,05 \text{ V}.$$

Como se ve, el potencial es positivo y por tanto **el sodio metálico sí es capaz de reducir los iones $\text{Cu}(2+)$** .

22) Conociendo los potenciales normales de reducción de los halógenos:

a) Escribe las siguientes reacciones y determina cuáles serán espontáneas:

- Oxidación del ion bromuro por yodo.
- Reducción de cloro por ion bromuro.
- Oxidación de ioduro con cloro.

b) Justifica cuál es la especie más oxidante y cuál es la más reductora.

Datos: $\mathcal{E}^0[\text{F}_2 | \text{F}^-] = 2,85 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-] = 1,36 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Br}_2 | \text{Br}^-] = 1,07 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{I}_2 | \text{I}^-] = 0,54 \text{ V}$.

La respuesta al apartado **a)** es inmediata:

- $2 \text{Br}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{I}^-$: el bromuro se oxida y el yodo se reduce, por lo tanto la pila equivalente deberá tener un potencial: $\varepsilon^0_{\text{pila}} = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ánodo}} = 0,54 \text{ V} - 1,07 \text{ V} = -0,53 \text{ V}$. Lo que implica que la reacción **no es espontánea** por obtenerse un potencial negativo. El proceso espontáneo sería el contrario.

- $2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$: el bromuro se oxida y el cloro se reduce, por lo tanto la pila equivalente deberá tener un potencial: $\varepsilon^0_{\text{pila}} = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ánodo}} = 1,36 \text{ V} - 1,07 \text{ V} = +0,29 \text{ V}$. Lo que implica que la reacción **sí es espontánea** por obtenerse un potencial positivo.

- $2 \text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^-$: el yoduro se oxida y el cloro se reduce, por lo tanto la pila equivalente deberá tener un potencial: $\varepsilon^0_{\text{pila}} = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ánodo}} = 1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = +0,82 \text{ V}$. Lo que implica que la reacción **sí es espontánea** por obtenerse un potencial positivo.

Para responder a la segunda cuestión basta recordar que la serie electromotriz nos da directamente la ordenación según el carácter oxidante o reductor. La especie con **mayor potencial de reducción** será la especie **más oxidante** (si tiene un gran potencial de reducción es porque se reduce fácilmente, oxidando a otra) y la especie con **menor potencial de reducción** será la especie **más reductora** (el menor potencial de reducción significa tiene dificultad para reducirse y sin embargo facilidad para oxidarse, reduciendo a otra). De acuerdo con esto y a partir de los datos, se deduce que **la especie más oxidante es el F_2** (porque se reduce muy fácilmente) dado su alto valor del potencial de reducción. **La especie más reductora es el anión yoduro**, que se oxidará fácilmente a yodo, dado que el potencial de reducción del yodo es el más bajo de la serie.

25) En un vaso que contiene 100 mL de disolución $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ del ion Au^{3+} se introduce una placa de cobre metálico.

a) Ajusta la reacción redox que se podría producir. Calcula su potencial normal e indica si es espontánea.

b) Suponiendo que se reduce todo el Au^{3+} presente, determina la concentración de iones Cu^{2+} resultante. Calcula los moles de electrones implicados.

Datos: $\varepsilon^0[\text{Au}^{3+} | \text{Au}] = 1,52 \text{ V}$; $\varepsilon^0[\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}] = 0,34 \text{ V}$.

Para resolver el apartado **a)** basta entender que el único proceso que puede ocurrir es la reducción del catión oro(3+) a costa de la oxidación del cobre. Por los datos de los potenciales de reducción, hay que suponer que el oro se reduciría a oro metálico (también habría podido reducirse a Au^+). Con lo anterior, las semirreacciones producidas serían:



Y multiplicando la primera por 3 y la segunda por 2 para que el número de electrones intercambiados sea el mismo y sumando (debe recordarse que los potenciales NO se modifican con el ajuste), se tiene la reacción ajustada pedida, junto con su potencial normal (ojo, porque el potencial normal implica que las concentraciones fuesen 1 M en ambas especies, lo que no es el caso, pero eso no afecta al resultado del problema en este primer apartado), que se calcula sumando los potenciales de cada proceso:



La reacción **es espontánea** dado que el potencial del proceso es positivo.

El apartado **b)** es de cálculos estequiométricos y se resuelve de forma directa con factores de conversión:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Au}^{3+}] \cdot \frac{3 \text{ mol Cu}^{2+}}{2 \text{ mol Au}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M} \cdot 1,5 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Por otra parte, el número de moles de electrones implicados también se resuelve de forma similar, recordando la relación entre concentración, número de moles y volumen de la disolución:

$$n_e = n_{\text{Au}} \cdot \frac{3 \text{ mol e}}{1 \text{ mol Au}} = \frac{10^{-3} \text{ mol Au}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} \cdot \frac{3 \text{ mol e}}{1 \text{ mol Au}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol e}.$$