

PROCESOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. ELECTROQUÍMICA.

Ajustar las reacciones:

- $\text{MnO}_4^- (\text{ac}) + \text{Fe}^{2+} (\text{ac}) + \text{H}^+ (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{ac}) + \text{Fe}^{3+} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{MnO}_4^- (\text{ac}) + \text{I}^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{I}_2 (\text{ac}) + \text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{OH}^- (\text{ac})$
- $\text{ClO}_3^- (\text{ac}) + \text{Co}^{2+} (\text{ac}) + \text{H}^+ (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cl}^- (\text{ac}) + \text{Co}^{3+} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{KMnO}_4 (\text{ac}) + \text{FeCl}_2 (\text{ac}) + \text{HCl} (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 (\text{ac}) + \text{FeCl}_3 (\text{ac}) + \text{KCl} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{P} (\text{s}) + \text{HNO}_3 (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{NO} (\text{g}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{ac})$
- $\text{MnO} (\text{s}) + \text{PbO}_2 (\text{s}) + \text{HNO}_3 (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{HMnO}_4 (\text{ac}) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{NaOH} (\text{ac}) + \text{B} (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{NaNO}_2 (\text{ac}) + \text{NaBO}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{CrI}_3 (\text{ac}) + \text{KOH} (\text{ac}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{ac}) + \text{KIO}_4 (\text{ac}) + \text{KCl} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{Zn} (\text{s}) + \text{NaNO}_3 (\text{ac}) + \text{NaOH} (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{ZnO}_2 (\text{ac}) + \text{NH}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $\text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}^- (\text{ac}) + \text{ClO}_3^- (\text{ac})$
- $\text{P} (\text{s}) + \text{AgNO}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ag}_3\text{P} (\text{s}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{ac}) + \text{HNO}_3 (\text{ac})$

Problemas

1.- Deducir si la oxidación del Cl^- por el MnO_4^- en medio ácido, para dar Cl_2 y Mn^{2+} , es o no un proceso espontáneo. Supóngase condiciones estándar para todas las especies. Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V}$.

Solución: Sí es espontáneo.

2.- Calcular el potencial estándar del proceso: $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+}$

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,15 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$.

Solución: 0,37 V.

3.- Indicar si en disolución ácida los metales Zn y Au son solubles. Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$.

Solución: Si y no, respectivamente.

4.- Calcular el potencial de electrodo del sistema H^+/H_2 , a 25 °C, cuando: a) la presión del H_2 es de 20 atm y la $[\text{H}^+]$ es $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; b) la presión del H_2 es 0,5 atm y la $[\text{H}^+]$ es 2 M.

Solución: a) -0,21 V; b) 0,03 V.

5.- El potencial de la celda: $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+} (0,1 \text{ M})||\text{H}^+ (? \text{ M})|\text{H}_2 (1 \text{ atm.})|\text{Pt}$ es 0,109 V. La $[\text{H}^+]$ donde se encuentra sumergido el electrodo de hidrógeno procede de un ácido acético 0,1 M. Calcular el pH de la disolución de ácido acético.

Dato: $\varepsilon^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$.

Solución: 2,89.

6.- A un litro de una disolución de NH_3 0,8 M se le añaden 0,1 moles de AgNO_3 y en ella se introduce un electrodo de Ag. Calcular el potencial del sistema Ag^+/Ag formado. Suponer despreciable la variación de volumen de la disolución de NH_3 por la adición de AgNO_3 . Datos: $K_e = 1,7 \times 10^7$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$.

Solución: 0,34 V.

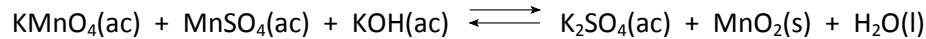
7.- Una corriente de 5,00 amperios circula a través de dos celdas que contienen disoluciones acuosas de CuCl_2 y Al_2O_3 , durante 1 hora y 40 min. Calcular la cantidad de Cu y Al depositado en los electrodos correspondientes. Masas atómicas: Cu = 63,54 u, Al = 26,98 u.

Solución: 9,88 g y 2,80 g.

8.- Calcular: a) ¿Cuántos gramos de Zn metal y de cloro se liberan en los electrodos de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de ZnCl_2 , si se hacen pasar a través de ella 1,80 faradays? b) ¿Cuál es el equivalente electroquímico del Zn? Masas atómicas: Cl = 35,5 u; Zn = 65,38 u.

Solución: a) 58,8 g y 63,8 g; b) $3,39 \times 10^{-4} \text{ g/C}$.

9.- En una pila galvánica tiene lugar la reacción:

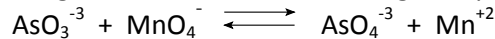


Determinar: (a) La reacción que tendrá lugar en cada electrodo. (b) El valor de la constante de equilibrio para esa reacción. (c) La fuerza electromotriz máxima de la pila para concentraciones 0,1 M de KMnO_4 y K_2SO_4 , siendo el pH = 11 y estando saturada la disolución en iones Mn^{+2} .

Datos: $\varepsilon^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,59 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = -0,05 \text{ V}$; $K_{\text{ps}} (\text{Mn}(\text{OH})_2) = 4 \times 10^{-14}$

Solución: b) $7,32 \times 10^{64}$; c) 0,283 V.

10.- Los arsenitos reaccionan con los permanganatos en solución ácida según el proceso siguiente:



Si 56 ml de KMnO_4 0,1 M reaccionan con 28 ml de disolución de Na_3AsO_3 , calcular:

a) La molaridad de la disolución de Na_3AsO_3

b) La masa en gramos de arsenito de sodio que hay en los 28 ml de disolución.

Solución: a) 0,5 M; b) 2,7 g. Masas atómicas: Na = 23 u, As = 75 u, O = 16 u.

11.- Calcular la constante del producto de solubilidad del yoduro de dimercurio (II), sabiendo que el potencial de un electrodo de Hg sumergido en una disolución saturada de Hg_2I_2 , que es 0,01 M en NaI, es de 0,084 V. Dato: $\varepsilon^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,79 \text{ V}$.

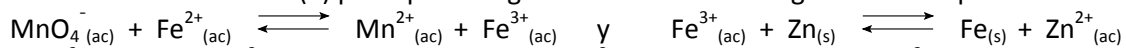
Solución: $1,2 \times 10^{-28}$

12.- Calcular la concentración de NH_3 mínima que es necesario añadir a una disolución de Fe^{++} y Cd^{++} , 0,01 M en ambos iones, para que el Cd sea capaz de reducir al Fe^{++} de forma cuantitativa.

Datos: $K_e [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 4 \times 10^6$; $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ v.}$; $\varepsilon^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$.

Solución: 0,31 M.

13.- Calcular la concentración de hierro (II) para que las siguientes reacciones tengan el mismo potencial:



Datos: $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,5 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,3 \text{ M}$; $\varepsilon^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$.

Solución: 3,57 M.

14.- El permanganato de potasio se reduce a ión manganeso (II) cuando oxida al oro hasta ión oro (III) en medio ácido. Calcular el pH para el que, a partir de permanganato de potasio 0,15 M, la reacción es cuantitativa (la concentración de los reactivos se reduzca al 0,1% de la inicial). $\varepsilon^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ v.}$; $\varepsilon^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$.

Solución: 0,04.

15.- Una celda galvánica consiste en una tira de plata metálica sumergida en una disolución de ión plata 0,1M, y una tira de zinc metálico dentro de una disolución de ión zinc 0,1M. A la semicelda que contiene el ión plata se le añade amoníaco hasta alcanzar una concentración 1M (sin variación de volumen), y en ese momento se lee un voltaje en la pila de 1,12 voltios. Calcular: (a) la constante de inestabilidad del complejo diaminplata y (b) la cantidad de electricidad producida por la pila, cuando el ánodo ha perdido un gramo de su masa inicial.

Datos: $\varepsilon^\circ (\text{ión plata/plata}) = 0,8 \text{ V.}$; $\varepsilon^\circ (\text{ión cinc/cinc}) = -0,76 \text{ V.}$; Masa atómica cinc = 65,4 u

Solución: $1,13 \times 10^{-7}$; 2951,07 C.

16.- La electrolisis de una disolución saturada de cloruro de sodio da lugar a la formación de cloro gaseoso, hidrógeno e hidróxido de sodio. Si durante esa electrolisis se liberan 500 g de cloro, calcular: a) la cantidad de electricidad necesaria para ello; b) la masa de hidróxido de sodio formada; y c) el volumen de hidrógeno obtenido, medido a 25 °C y 780 mm de Hg. Masa atómica Cl = 35,5 u

Solución: a) 14,08 F; b) 563 g; c) 168 litros.

17.- Un acumulador de plomo de 12 voltios contiene 410 gramos de plomo y una cantidad equivalente de óxido de plomo. Calcular: (a) el valor de la constante de equilibrio del proceso (escriba la expresión de dicha constante), y (b) la máxima cantidad de electricidad que puede producir la batería sin recargarla.

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}) = -0,356 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{óxido de plomo}/\text{Pb}^{+2}) = 1,685 \text{ V}$; Masa atómica (plomo) = 207 u.

Solución: a) $8,97 \times 10^{68}$; 382219 C.

18.- Para la pila $\text{Zn}^{+2}|\text{Zn}||\text{Fe}^{+2}|\text{Fe}$, ¿qué concentración de Fe (II) hay en el equilibrio, si la concentración de Zn (II) en dicho equilibrio es 1 M?. Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Solución: $1,54 \times 10^{-11} \text{ M}$.

19.- Calcular el potencial de la pila formada por los pares $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ y Cl_2/Cl , a 25 °C, siendo la presión del gas cloro de una atmósfera, el pH de 1 y las concentraciones del resto de los iones 1 M.

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) = 1,49 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$.

Solución: 0,035 V.

20.- Una pila voltaica está formada por un electrodo de cinc introducido en una disolución **A** y un electrodo de cobre introducido en una disolución **B**, a 25 °C. Calcular:

- La concentración inicial de cada una de las disoluciones.
- La reacción que tiene lugar en cada electrodo y la reacción global, ¿cuáles son la especie reductora y la oxidante?
- Nombre y signo de cada uno de los electrodos.
- Fuerza electromotriz de la pila, y
- Energía libre de Gibbs estándar.

Datos: Disolución **A**: 16,14 gramos de sulfato de cinc enrasados con agua hasta 100 mL; disolución **B**: 24,95 gramos de sulfato de cobre (II) pentahidratado enrasados con agua hasta 100 mL.; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. Masas atómicas: Cu = 63,5 u; O = 16 u; S = 32 u; Zn = 65,4 u.

Solución: a) 1 M ambas; d) 1,1 V; e) -212,3 kJ.

21.- El potencial de la pila: $\text{Ni(s)}|\text{Ni}^{+2}(1\text{M})||\text{H}^{+}(1\text{M})|\text{H}_2(1 \text{ atm})/\text{Pt}$,

es 0,25 V. Si a la semipila de níquel se le añade sulfuro de sodio, hasta que la concentración de ión sulfuro sea 0,01 M, el voltaje de la pila es 0,87 V. Calcular el producto de solubilidad del sulfuro de níquel.

Solución: $1,04 \times 10^{-23}$.

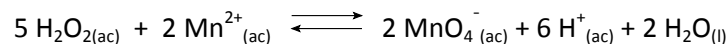
22.- La electrolisis de una disolución saturada de yoduro de potasio origina yodo, hidrógeno e hidróxido de potasio. Si durante esa electrolisis se forman 500 gramos de yodo, calcular:

- La cantidad de electricidad que se ha necesitado para depositar esa cantidad.
- La cantidad de hidróxido de potasio formado, y
- El volumen de hidrógeno formado, medido en condiciones normales.

Datos: Masas atómicas de yodo y de potasio, respectivamente, 127 u y 39 u.

Solución: 3,94 F; 220,64 g; 44,1 litros.

23.- Para la reacción:



- Calcular:
- La fuerza electromotriz estándar de la celda.
 - La variación de energía libre estándar del proceso.
 - El valor de la constante de equilibrio.

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) = 1,51 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V}$; R = 8,31 J/K·mol.

Solución: a) 0,25 V; b) -241,25 kJ; c) $1,7 \times 10^{42}$