

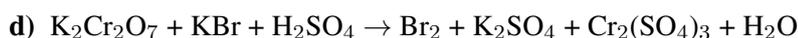
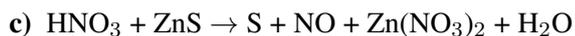
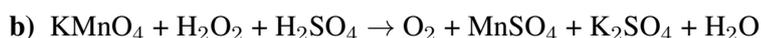
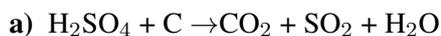
Problemas de **Fundamentos de Química**

1<sup>er</sup> Curso, Grado de Física,

**Tema 9. Equilibrio redox**

Salvo que se indique otra cosa, T = 298 K

9.1. Ajustar las siguientes reacciones:



e) Dióxido de azufre + permanganato potásico + agua  $\rightarrow$  sulfato de manganeso (II) + ácido sulfúrico + sulfato de potasio.

f) Etanol + Permanganato de potasio + ácido clorhídrico  $\rightarrow$  ácido acético + cloruro de manganeso (II)

g) El zinc reacciona con ácido nítrico, originando nitrato de zinc (II) y nitrato amónico.

9.2. Considera la pila galvánica  $\text{Pt}|\text{H}_2(g)|\text{HCl}||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ .

a) Escriba las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global.

b) Calcule la f.e.m. si todas las especies se encuentran en sus estados de referencia.

c) Calcule la f.e.m. si  $P(\text{H}_2) = 700$  torr,  $[\text{HCl}] = 0.1$  M,  $[\text{CuSO}_4] = 0.2$  M.

**Datos:**  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.339$  V

9.3. La f.e.m. de la pila  $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ bar})|\text{HCl}||\text{AgNO}_3(0.1\text{M})|\text{Ag}$  es 0.951 V. Calcula el pH de la disolución de HCl.

**Datos:**  $E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.799$  V.

9.4. Se construye una pila uniendo dos electrodos de  $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}$  mediante un puente salino. Calcula la f.e.m. de la pila identificando ánodo y cátodo en los siguientes casos: a)  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 0.1$  M; b)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$  M,  $[\text{Cd}^{2+}] = 0.001$  M.

**Datos:**  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.40$  V;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.44$  V.

9.5. ¿Para qué concentración de  $\text{SnCl}_2$  la f.e.m. de la pila  $\text{Sn}|\text{SnCl}_2||\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(0.5 \text{ M})|\text{Pb}$  es 0 Voltios? **Datos:**  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}) = -0.126$  V;  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}) = -0.141$  V.

9.6. Se construye una pila estándar de cobre-cadmio, se cierra el circuito y se deja que la pila opere. Tras un cierto tiempo la pila se ha agotado y su f.e.m. es cero. a) ¿Cuál será la relación de las concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en ese instante? b) ¿Cuánto valdrán ambas concentraciones?

**Datos:**  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.339$  V;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.403$  V.

9.7. Calcula el producto de solubilidad del  $\text{PbI}_2$  si los potenciales normales de electrodo de las semirreacciones  $\text{PbI}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$  y  $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$  son  $-0.365$  V y  $-0.126$  V, respectivamente.

9.8. . Calcula la constante de equilibrio de la reacción (sin ajustar):  $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ .

**Datos:**  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.771$  V;  $E^\circ(\text{I}_2|\text{I}^-) = 0.536$  V.

9.9. Calcula la f.e.m. de la pila  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(0.2 \text{ M})||\text{CuSO}_4(0.01 \text{ M})|\text{Cu}$ . Escribe las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo así como la reacción neta. ¿En qué sentido se moverán los electrones si se conectan ambos electrodos mediante un alambre?

9.10. Calcula la f.e.m. de la pila  $\text{Cd}|\text{CdCl}_2(0.1 \text{ M})||\text{AgCl}|\text{Ag}, \text{Cl}^-(0.2 \text{ M})$ .

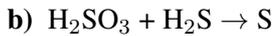
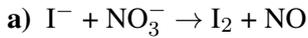
**Datos:**  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.40$  V;  $E^\circ(\text{AgCl}|\text{Ag}^+\text{Cl}^-) = 0.22$  V.

9.11. Calcula el potencial de la siguiente celda: un electrodo está formado por el par ión férrico/ión ferroso, en concentraciones 1.00 M y 0.10 M, respectivamente. El otro electrodo está formado por el par ión permanganato/ión manganeso(II) en concentraciones 0.010 M y 0.00010 M, respectivamente, y  $\text{pH} = 3$ .

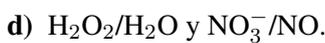
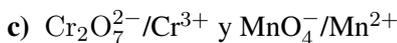
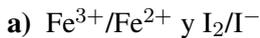
**Datos:**  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = 1.52 \text{ V}$ .

9.12. ¿Cuáles de las siguientes reacciones serán espontáneas en medio ácido si reactivos y productos están en condiciones estándar? Completa y ajusta las ecuaciones.

**Datos:**  $E^\circ(\text{I}_2|\text{I}^-) = 0.53 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{NO}_3^-, \text{H}^+|\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}^+|\text{S}) = 0.45 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{S}, \text{H}^+|\text{H}_2\text{S}) = 0.14 \text{ V}$ .



9.13. ¿Cuáles serán las reacciones espontáneas que tendrá lugar entre los siguientes pares de especies? Considera que todas las actividades son iguales a 1.



**Datos:**

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{I}_2|\text{I}^-) = 0.53 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Br}_2|\text{Br}^-) = 1.07 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}) = 1.36 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = 1.52 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) = 1.77 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{NO}_3^-, \text{H}^+|\text{NO}) = 0.96 \text{ V}.$$

9.14. El agua puede actuar como agente reductor del Fe(III) a Fe(II), oxidándose a oxígeno molecular.

a) Ajusta la reacción iónica correspondiente, en medio ácido.

b) ¿Será espontánea esta reacción a  $\text{pH} = 6$  y a una presión parcial de oxígeno de 0.20 atm, si el resto de las especies se encuentran en sus estados de referencia?

c) Razona si el poder reductor del agua será mayor o menor en medios aerobios o anaerobios.

**Datos:**  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ .

9.15. Razona qué formas de manganeso pueden: a) ser oxidadas por el agua y b) oxidar al agua. Considera que todas las especies presentes tienen actividad 1.

**Datos:**  $E^\circ(\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}) = -1.18 \text{ V}$ ;

$$E^\circ(\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{2+}) = +1.54 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{MnO}_2(\text{s}), \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = +1.22 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{OH}^-|\text{MnO}_2) = +0.59 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) = -0.83 \text{ V}.$$

9.16. Calcula la carga eléctrica que se necesita para obtener, en la electrólisis del agua acidulada con sulfúrico, 4.0 litros de oxígeno medidos a  $17^\circ\text{C}$  y 700 torr. **Datos:**  $E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ .

9.17. Se desea recubrir una pieza de  $3.50 \text{ cm}^2$  de superficie con una capa de plata de 0.20 mm de espesor mediante electrodeposición de una disolución de  $\text{AgNO}_3$ . ¿Durante cuánto tiempo deberá pasar una corriente de 0.20 A para conseguirlo? Dato:  $\rho(\text{Ag}) = 10.5 \text{ g/cm}^3$ .

9.18. Se lleva a cabo la electrólisis de 250 mL de una disolución de  $\text{CuCl}_2$  0.433 M. ¿Durante cuánto tiempo debe circular una corriente de 0.75 A para que se reduzca la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a 0.167 M? ¿Qué masa de  $\text{Cu}(\text{s})$  se depositará sobre el cátodo durante este tiempo?

**Soluciones:**

- 9.1.** a)  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 b)  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$   
 c)  $8\text{HNO}_3 + 3\text{ZnS} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{NO} + 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$   
 d)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KBr} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Br}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  ; 36 g de  $\text{Br}_2$   
 e)  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$   
 f)  $4\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{HCl} \rightarrow 4\text{MnCl}_2 + 5\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + 4\text{KCl}$   
 g)  $4\text{Zn}(\text{s}) + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 9.2.** b)  $E = 0.339 \text{ V}$ ; c)  $E = 0.377 \text{ V}$ .
- 9.3.**  $\text{pH} = 3.6$ .
- 9.4.** a)  $E = 0.04 \text{ V}$ , el ánodo es el electrodo de Fe; b)  $E = -0.02 \text{ V}$ , el ánodo es el electrodo de Cd.
- 9.5.** 1.6 M.
- 9.6.** a)  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{25}$  ; b)  $[\text{Cd}^{2+}] = 2.0 \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{-25} \text{ M}$ .
- 9.7.**  $K_{ps} = 8.3 \cdot 10^{-9}$ .
- 9.8.**  $K = 8.8 \cdot 10^7$ .
- 9.9.**  $E = -0.038 \text{ V}$ . Los electrones se mueven del electrodo de la derecha al de la izquierda.
- 9.10.**  $E = 0.696 \text{ V}$ .
- 9.11.**  $E = 0.42 \text{ V}$ .
- 9.12.** a)  $6\text{I}^- + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$  es espontánea,  $E^\circ = 0.42 \text{ V}$ ; b)  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$  es espontánea,  $E^\circ = 0.31 \text{ V}$ .
- 9.13.** a) Reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  y oxidación del  $\text{I}^-$  ; b) reducción del  $\text{Br}_2$  y oxidación de Ag; c) reducción del  $\text{MnO}_4^-$  y oxidación del  $\text{Cr}^{3+}$  ; d) reducción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y oxidación del NO.
- 9.14.** a)  $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$  ; b)  $E = -0.093\text{V}$ , no es espontánea; c) en medios anaerobios.
- 9.15.** a) Mn; b)  $\text{MnO}_4^-$  en medio ácido y  $\text{Mn}^{3+}$ .
- 9.16.**  $6.0 \cdot 10^4 \text{ C}$ .
- 9.17.** 55 minutos.
- 9.18.** 285 minutos; 4.23 g.