
Problemas de Fundamentos de Química (1º Grado en Física)

Tema 9. EQUILIBRIO REDOX

- 9.1. Ajusta las siguientes reacciones:
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{HNO}_3 + \text{ZnS} \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - Dióxido de azufre + permanganato potásico + agua $\rightarrow$ sulfato de manganeso (II) + ácido sulfúrico + sulfato de potasio
 - Etanol + permanganato de potasio + ácido clorhídrico $\rightarrow$ ácido acético + cloruro de manganeso(II)
 - El zinc reacciona con ácido nítrico, originando nitrato de zinc (II) y nitrato amónico.
- 9.2. Considera la pila galvánica $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}) | \text{HCl} || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} | \text{Pt}$.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global.
 - Calcula la f.e.m. si todas las especies se encuentran en sus estados de referencia.
 - Calcula la f.e.m. si $P(\text{H}_2) = 700 \text{ torr}$, $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{CuSO}_4] = 0.2 \text{ M}$.
- Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.339 \text{ V}$.
- 9.3. La f.e.m. de la pila $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ bar}) | \text{HCl} || \text{AgNO}_3 (0.1\text{M}) | \text{Ag} | \text{Pt}$ es 0.951 V . Calcula el pH de la disolución de HCl. Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$.
- 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) $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$; b) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$.
- Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$.
- 9.5. ¿Para qué concentración de SnCl_2 la f.e.m. de la pila $\text{Pt} | \text{Sn} | \text{SnCl}_2 || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (0.5\text{M}) | \text{Pb} | \text{Pt}$ es 0 Voltios? Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}) = -0.141 \text{ V}$.
- 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 Cd^{2+} y Cu^{2+} en ese instante? b) ¿Cuánto valdrán ambas concentraciones?
- Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.339 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$.
- 9.7. Calcula el producto de solubilidad del PbI_2 si los potenciales normales de electrodo de las semirreacciones $\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$ y $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ son -0.365 V y -0.126 V , respectivamente.
- 9.8. Calcula la constante de equilibrio de la reacción (sin ajustar): $\text{Fe}^{3+} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}^-$.
- Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{I}_2 | \text{I}^-) = 0.536 \text{ V}$.
- 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 $\text{Ag} | \text{Cd} | \text{CdCl}_2 (0.1\text{M}) || \text{AgCl} | \text{Ag}$. Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{AgCl} | \text{Ag} + \text{Cl}^-) = 0.22 \text{ V}$.

- 9.11. Calcula la f.e.m. de la siguiente celda: un electrodo está formado por el par ion férrico/ion ferroso en concentraciones 1.00 M y 0.10 M, respectivamente. El otro electrodo está formado por el par ion permanganato/ion manganeso(II) en concentraciones 0.010 M y 0.0001 M, respectivamente, y pH=3. Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = 1.52 \text{ V}$.
- 9.12. ¿Cuáles de las siguientes reacciones serán espontáneas en medio ácido? Completa y ajusta las ecuaciones. Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{I}_2|\text{I}^-) = 0.53 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{NO}_3^-, \text{H}^+|\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}^+|\text{S}) = 0.45 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{S}, \text{H}^+|\text{H}_2\text{S}) = 0.14 \text{ V}$.
- $\text{I}^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO}$
 - $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$
- 9.13. ¿Cuáles serán las reacciones espontáneas que tendrán lugar entre los siguientes pares de especies? Considera que todas las actividades son iguales a 1.
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y I_2/I^-
 - Ag^+/Ag y Br_2/Br^-
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
 - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ y NO_3^-/NO
- Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{I}_2|\text{I}^-) = 0.53 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{Br}_2|\text{Br}^-) = 1.07 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}) = 1.36 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = 1.52 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) = 1.77 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{NO}_3^-, \text{H}^+|\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$.
- 9.14. El agua puede actuar como agente reductor del Fe(III) a Fe(II) oxidándose a oxígeno molecular.
- Ajusta la reacción iónica correspondiente en medio ácido.
 - ¿Será espontánea esta reacción a 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?
 - Razona si el poder reductor del agua será mayor o menor en medios aerobios o anaerobios.
- Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$.
- 9.15. Razona qué formas de manganeso pueden: a) ser oxidadas por el agua; b) oxidar al agua. Considera que todas las especies presentes tienen actividad 1.
- Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}) = -1.18 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{2+}) = +1.54 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{MnO}_2(\text{s}), \text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) = +1.22 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{OH}^-|\text{MnO}_2) = +0.59 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V}$; $\mathcal{E}^\circ(\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2, \text{OH}^-) = -0.83 \text{ V}$.
- 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 °C y 700 torr. Datos: $\mathcal{E}^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$.
- 9.17. Se desea recubrir una pieza de 3.50 cm² de superficie con una capa de plata de 0.20 mm de espesor mediante electrodeposición de una disolución de AgNO₃. ¿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 CuCl₂ 0.433 M. ¿Durante cuánto tiempo debe circular una corriente de 0.75 A para que se reduzca la concentración de Cu²⁺ a 0.167 M? ¿Qué masa de Cu(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) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KBr} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Br}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$
e) $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
f) $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{KMnO}_4 + 12\text{HCl} \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{MnCl}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + 4\text{KCl}$
g) $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 9.2. b) $\mathcal{E} = 0.339 \text{ V}$; c) $\mathcal{E} = 0.377 \text{ V}$.
- 9.3. $\text{pH} = 3.6$.
- 9.4. a) $\mathcal{E} = 0.04 \text{ V}$, el ánodo es el electrodo de Fe; b) $\mathcal{E} = 0.02 \text{ V}$, 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. $\mathcal{E} = -0.038 \text{ V}$. Los electrones se mueven del electrodo de la derecha al de la izquierda.
- 9.10. $\mathcal{E} = 0.696 \text{ V}$.
- 9.11. $\mathcal{E} = 0.42 \text{ V}$.
- 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, $\mathcal{E}^\circ = 0.42 \text{ V}$;
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, $\mathcal{E}^\circ = 0.31 \text{ V}$.
- 9.13. a) Reducción del Fe^{3+} y oxidación del I^- ; b) reducción del Br_2 y oxidación de Ag; c) reducción del MnO_4^- y oxidación del Cr^{3+} ; d) reducción del H_2O_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) $\mathcal{E} = -0.093 \text{ V}$, no es espontánea; c) en medios anaerobios.
- 9.15. a) Mn; b) MnO_4^- en medio ácido y Mn^{3+} .
- 9.16. $6.0 \cdot 10^4 \text{ C}$.
- 9.17. 55 minutos.
- 9.18. 285 minutos; 4.23 g.
-