

TEMA 10: REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.

10.1.- Cuando se introduce Cu (s) en HNO₃, se produce una reacción violenta con desprendimiento de un gas de color terroso. El Cu desaparece y la disolución cambia de incolora a azul verdosa. El gas desprendido es NO₂ y el color verde es debido al Cu²⁺.

- ¿Es una reacción redox? ¿Por qué?
- ¿Cuál es la especie oxidante y cuál la reductora?
- Ajustar la reacción correspondiente y señalar los estados de oxidación de todos los elementos que intervienen.

10.2.- Ajustar las siguientes reacciones redox:

Reacciones en forma iónica (disolución acuosa)

- $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ (medio ácido)
- $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$ (medio ácido)
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$ (medio ácido)
- $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrO}_4^{2-}$ (medio básico)
- $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NO}_3^-$ (medio básico)
- $\text{CN}^- + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CNO}^- + \text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (medio básico)

Reacciones globales

- $\text{CdS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

10.3.- ¿Cuáles de las siguientes especies químicas pueden ser reducidas por el Pb (s)?
Co²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, I₂, Cu²⁺, Ag⁺.

[Datos: $\epsilon^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.71 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.64 \text{ V}$
 $\epsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79 \text{ V}$
 $\epsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$]

10.4.- A partir de los siguientes valores de potenciales normales de reducción:

$\epsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.85 \text{ V}$
 $\epsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.04 \text{ V}$
 $\epsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79 \text{ V}$ $\epsilon^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.64 \text{ V}$

indicar cuáles de los siguientes sistemas pueden reaccionar y escribir los productos que darían.

- Cu + Cl₂
- AgNO₃ + Al
- HgCl₂ + H₂
- Cl₂ + Zn
- FeCl₂ + ZnCl₂
- Cl₂ + Fe

10.5.- Calcular $\Delta\varepsilon^\circ$ para la reacción: $\text{Zn (s)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{(aq)} + 2\text{Cl}^- \text{(aq)}$ sabiendo que $\varepsilon^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ y $\varepsilon^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35 \text{ V}$. ¿Se puede producir la reacción en este sentido?

10.6.- Calcular el potencial de reducción de un electrodo de Cd introducido en una disolución de CdSO_4 0.02 M. [Dato: $\varepsilon^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4 \text{ V}$].

10.7.- Calcular los potenciales de electrodo de los sistemas siguientes a 25°C:

- Una lámina de cobre sólido en contacto con una disolución de CuSO_4 0.1 M.
 - Una lámina de hierro sólido en contacto con una disolución de FeSO_4 0.1 M.
 - ¿Cuál es el sentido de circulación de los electrones en el circuito exterior y cuál es la f.e.m. de la pila de la asociación de los electrodos a y b?
- [Dato: $\varepsilon^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$].

10.8.- El semisistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ tiene un potencial estándar de reducción de 1.33 V. Dada una disolución que es 1.0 M en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y 1.0 M en Cr^{3+} , indicar si se podrá oxidar a los iones Br^- (1M) a Br_2 y a los I^- (1 M) a I_2 cuando:

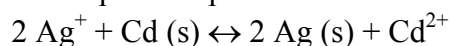
- El pH del medio es cero;
 - El pH del medio es cuatro.
- [Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.09 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$].

10.9.- Se hace pasar una corriente de H_2 a $P = 1 \text{ atm}$ a través de disoluciones acuosas de diferente pH. Señalar en qué casos habrá reacción y escribir la ecuación correspondiente:

- Disolución de CuCl_2 1 M a $\text{pH} = 3$;
 - Disolución de FeCl_2 0.1 M a $\text{pH} = 2$;
 - Disolución de AgNO_3 10^{-3} M a $\text{pH} = 1$.
- [Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$].

10.10.- Calcular el potencial del par $\text{AgI (s)} + 1e^- \rightarrow \text{Ag (s)} + \text{I}^- \text{(aq)}$ teniendo presente que $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$. [Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, $K_{\text{PS}} (\text{AgI}) = 10^{-16}$].

10.11.- Calcular la constante de equilibrio para la reacción



[Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$].

10.12.- El agua oxigenada es un buen oxidante y un buen reductor. Cuando actúa como reductor, su potencial vale 0.68 V y cuando lo hace como oxidante vale 1.77 V.

- Escribir las semireacciones de oxidación y reducción del H_2O_2 .
- ¿Se dismutará el H_2O_2 ?
- Si se mezcla con Fe^{2+} , ¿cuál es la reacción más probable: la oxidación a Fe^{3+} o la reducción a Fe ?

[Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$].

10.13.- Un trozo de Cr metálico se introduce en una disolución que contiene Fe^{2+} 10^{-3} M y un exceso de iones Cr^{3+} 0.2 M. Calcular la concentración de Fe^{2+} en el equilibrio.
[Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44$ V, $\varepsilon^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74$ V].

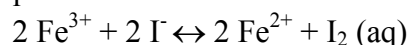
10.14.- Dados los semielementos Ag metálica en una disolución de Ag^+ 1 M y Zn metálico en una disolución de Zn^{2+} 1 M,

- Dibujar un esquema de la pila y señalar la dirección de los electrones.
- Escribir la reacción global de la pila.
- Calcular la fem de esta pila si la concentración de las dos disoluciones fuese 0.1 M.
- Calcular la constante de equilibrio de la reacción que tiene lugar en la pila.

[Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80$ V, $\varepsilon^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76$ V].

10.15.- En un primer electrodo, constituido por una disolución 0.85 M de FeSO_4 y 0.1 M de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, se sumerge una lámina de Pt. En un segundo electrodo, formado por una disolución de I_2 y KI conteniendo 1.27 y 16.6 g/L, respectivamente, se sumerge otra lámina de Pt. Entre las dos soluciones se coloca un puente salino.

- Escribir un esquema de la pila indicando el sentido de circulación de los electrones.
- Calcular a 25°C la fem de la pila.
- Calcular la constante de equilibrio de la reacción:

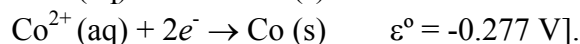
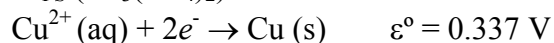


[Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$ V, $\varepsilon^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54$ V, $A_r (\text{I}) = 126.9$, $A_r (\text{K}) = 39.1$].

10.16.- Una pila voltaica consta de Co y una disolución 0.1 M de Co^{2+} (aq) en un compartimento, y de Cu y una disolución 0.1 M de Cu^{2+} (aq) en el otro.

- Dibujar la pila indicando el ánodo y el cátodo.
- Calcular a 25°C la fem de la pila.
- ¿Qué efecto tendría sobre la fem la adición de ión fosfato en el compartimento del cobalto cuando comience a formarse precipitado?
- Si sustituimos la disolución 0.1 M de Co^{2+} por una disolución saturada de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, ¿cuánto valdrá la fem?

[Datos: $K_{\text{PS}} (\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2) = 2 \cdot 10^{-35}$



10.17.- Una pila voltaica consta de una lámina de plata en una disolución 0.1 M de ClO_4^- y 0.01 M de ClO_3^- con un $\text{pH} = 2$ en un compartimento, y de una lámina de plata sumergida en una disolución 0.1 M de nitrato de plata en el otro.

- Dibujar la pila indicando el ánodo, el cátodo y cómo circulan los electrones.
- Calcular a 25°C la f.e.m. de la pila.
- Calcular la constante de equilibrio de la reacción global.
- ¿Qué pH debería tener la disolución de $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ para que la fem se redujera a la mitad, manteniendo constantes las concentraciones del resto de especies presentes?

[Datos: $\varepsilon^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80$ V, $\varepsilon^\circ (\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = 1.19$ V].

SOLUCIONES

10.1. a) Sí; b) Oxidante: HNO_3 ; reductor: Cu (s) .

10.3. Ag^+ , Cu^{2+} , I_2 .

10.4. a) Sí, b) Sí, c) Sí, d) Sí, e) No, f) Sí.

10.5. 2.11 V; Sí.

10.6. -0.45 V.

10.7. a) 0.31 V; b) -0.47 V; c) 0.78 V; d) $\text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$.

10.8. a) A ambos; b) Únicamente al I^- .

10.9. a) Sí; b) No; c) Sí.

10.10. -0.147 V.

10.11. $4.76 \cdot 10^{40}$.

10.12. b) Sí; c) Oxidación.

10.13. $[\text{Fe}^{2+}] = 2.51 \cdot 10^{-11} \text{ M}$.

10.14. c) 1.53 V; d) $7.61 \cdot 10^{52}$

10.15. b) 0.202 V; c) $6.26 \cdot 10^7$

10.16. b) 0.614 V; c) Aumenta; d) 0.788 V

10.17. b) 0.361 V; c) $1.66 \cdot 10^{13}$; d) $\text{pH} = 5.06$.