

PROBLEMAS DE ELECTROQUÍMICA

Complementos de Química

1. Calcular el potencial redox de la disolución que se obtiene al mezclar:

a) 0,2 M en iones cromo (II) + 1,0 M en iones hierro (III). b) 1,0 M en iones cromo (II) + 1,0 M en iones cromo (VI) (dicromato). Suponer $[H^+] = 1 \text{ M}$.

SOLUCIÓN: a) + 0,807 V; b) + 1,327 V.

2. Calcular el potencial de la semirreacción que se producirá en un electrodo de cadmio sumergido en una disolución que es 0,01 M en Cd^{2+} .

SOLUCIÓN: - 0,462 V

3. Se coloca una barra de cobre metálico en una disolución 0,05 M de $AgNO_3$. Calcular: a) la composición de la disolución en el equilibrio; b) la constante del equilibrio.

SOLUCIÓN: a) $[Ag^+] = 2,70 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; $[Cu^{++}] = 0,025 \text{ M}$; b) $K = 3,47 \cdot 10^{15}$

4. Calcular el potencial al cual se libera el cloro sobre un electrodo inerte sumergido en una disolución 0,05 M de NaCl, suponiendo que el gas se forma a una presión de 740 mm de mercurio. ¿Qué oxidante podrá originar dicha generación?

SOLUCIÓN: + 1,435 V

5. Considerar la pila: $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Sn^{2+}(aq)|Sn(s)$

a) Escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción. b) Indicar el agente oxidante y el reductor. c) Escribir la reacción neta. d) Indicar el polo positivo y el negativo de la pila.

SOLUCIÓN: b) oxidante Sn; c) positivo Sn

6. Se construye una pila con cobre, nitrato de cobre, estaño y sulfato de estaño.

a) ¿Qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo? b) ¿Cuál gana masa y cuál pierde al funcionar la pila? c) Indicar el signo de cada electrodo. d) Indicar el potencial estándar de la pila. e) Escribir la ecuación química para la reacción neta en la pila.

SOLUCIÓN: a) ánodo Sn

7. Se monta una pila galvánica introduciendo un electrodo de cinc en una disolución 1 M de nitrato de cinc y un electrodo de plata en una disolución 1 M de nitrato de plata.

a) Indicar cuál es el ánodo y cuál el cátodo. b) Escribir la reacción neta. c) Indicar el sentido de los electrones por el circuito exterior. d) Calcular E^0 de la pila.

SOLUCIÓN: d) 1,563 V

8. Calcular el potencial de un electrodo de plata sumergido en una disolución saturada en cloruro de plata ($p_{PS} = 9,75$) y que tiene una actividad de iones cloruro 1,00 M.

SOLUCIÓN: + 0,223 V

9. Escribir las reacciones para las células electroquímicas cuyos esquemas se dan a continuación y utilizar los datos de la tabla de potenciales de reducción para calcular E_{cel}^0 de cada una de las reacciones

(a) $Al(s)|Al^{3+}(aq)||Sn^{2+}(aq)|Sn(s)$

(b) $Pt(s)|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$

SOLUCIÓN: a) 1,539 V; b) 0,029 V

10. Utilizando los datos que se dan a continuación y los de la tabla, determinar las magnitudes que se indican

(a) E_{cel}^0 para la célula $Pt(s)|Cl_2(g), Cl^-(aq)||Pb^{2+}(aq)|PbO_2(s)$

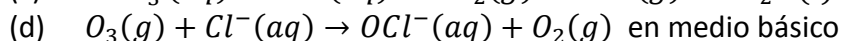
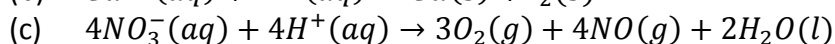
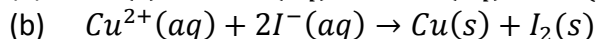
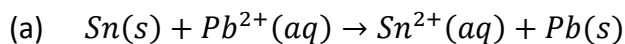
(b) E^0 para el par Sc^{3+}/Sc , sabiendo que $Mg(s)|Mg^{2+}(aq)||Sc^{3+}(aq)|Sc(s)$ tiene $E_{cel}^0 =$

0.33 V

(c) E^0 para el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, sabiendo que $E_{\text{cel}}^0 = 0.641 \text{ V}$ para la célula
 $\text{Pt(s)}|\text{Cu}^+(\text{aq}), \text{Cu}^{2+}(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag(s)}$

SOLUCIÓN: a) 0,097 V; b) -2,026 V; c) 0,47 V

11. Suponer que reactivos y productos están en sus estados estándar y utilizar los datos de la tabla para predecir si cada una de las siguientes reacciones transcurre espontáneamente en sentido directo.

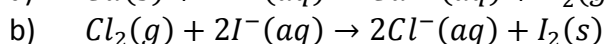
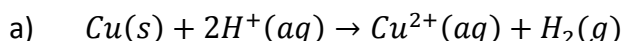


SOLUCIÓN: a) sí; b) no; c) no; d) sí

12. Para la semirreacción de reducción: $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg(l)}$, $E^0 = 0.797 \text{ V}$.
¿Reaccionará el Hg (l) con HCl (aq) disolviéndose? ¿y con $\text{NO}_3\text{H}(\text{aq})$?

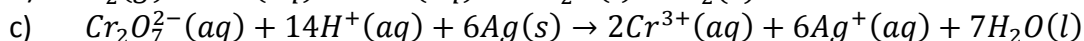
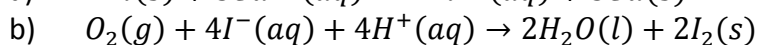
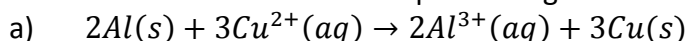
SOLUCIÓN: no; sí.

13. Utilizando los potenciales estándar, determinar si las reacciones siguientes son espontáneas en condiciones estándar:



SOLUCIÓN: a) no; b) sí.

14. Hallar los valores de ΔG^0 para las siguientes reacciones que tienen lugar en células voltaicas.

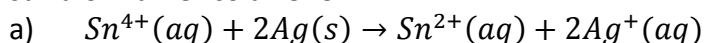


SOLUCIÓN: a) -1167,08 kJ; b) -267,84 kJ; c) -306,82 kJ

15. Determinar $E_{\text{IrO}_2/\text{Ir}}^0$, sabiendo que $E_{\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}}^0 = 1.156 \text{ V}$ y $E_{\text{IrO}_2/\text{Ir}^{3+}}^0 = 0.223 \text{ V}$.

SOLUCIÓN: 0,923 V.

16. Escribir la expresión de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones y determinar su valor numérico a 25°C.

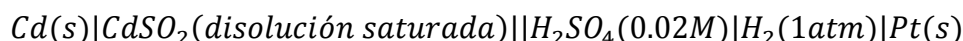


SOLUCIÓN: a) $1,50 \cdot 10^{-22}$; b) $4,74 \cdot 10^{-5}$.

17. Calcular potenciométricamente las constantes de equilibrio de los sistemas redox que teóricamente se pueden producir en medio ácido y en medio básico entre el MnO_4^- y el Fe^{2+} e indicar cual/(es) se produce/n instantáneamente.

SOLUCIÓN: $\text{pK}_{\text{sistema 1-3}} = -62,42$; $\text{pK}_{\text{sistema 2-3}} = 8,67$

18. Se forma la pila:



Calcular el producto de solubilidad del sulfato de cadmio, sabiendo que el potencial de la pila es 0,380 voltios. Nota: Los iones sulfato que participan en el producto de solubilidad son los de ambos electrodos (realizar el balance total de los iones sulfato).

SOLUCIÓN: $\text{PS}(\text{CdSO}_4) = 2,56 \times 10^{-4}$

19. Una disolución 0,020 M de NaI interviene en la siguiente pila electroquímica:

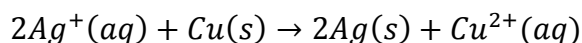


Alcanzado el equilibrio correspondiente el potencial de la pila es 0,048 V, calcular:

- a) El producto de solubilidad del AgI.
- b) El potencial normal del sistema $AgI(s)/Ag^0, I^-$.

SOLUCIÓN: a) $PS = 9,48 \cdot 10^{-17}$; b) $E^\circ (AgI(s)/Ag^0, I^-) = -0,149 V$

20. Se prepara un litro de disolución saturada de acetato de plata (AgAcO). Se introduce un alambre de cobre (P.at.= 63,54 g) que pesa 5,4658 gramos y mediante un electrodo inerte (Pt) se monta la pila correspondiente para producir la reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio se saca el alambre, se seca y da un peso de 3,3668 g.

- a) Calcular la constante de equilibrio de la reacción.
- b) Calcular la $[Ag^+]_{final}$ después de alcanzar el equilibrio.
- c) Calcular la concentración de Ag^+ en la disolución inicial.
- d) Calcular el producto de solubilidad del acetato de plata.

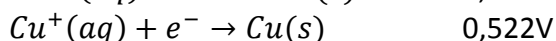
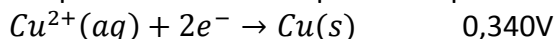
SOLUCIÓN: a) $pK_{equilibrio} = -15,541$; b) $[Ag^+]_{final} = 3,08 \cdot 10^{-9} M$; c) $C_{inicial} = 6,60 \cdot 10^{-2} M$; d) $p_{PS} (AgAcO) = 2,36$

21. Para la célula voltaica: $Sn^{2+}(0.075M)|Sn(s)||Pb^{2+}(0.600M)|Pb(s)$

- a) ¿Cuál será el valor de E_{cel} inicialmente?
- b) Si se permite que la célula opere espontáneamente, ¿ E_{cel} aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo?
- c) ¿cuál será el valor de E_{cel} cuando $[Pb^{2+}]$ haya disminuido hasta 0,500M?
- d) ¿cuál será el valor de $[Sn^{2+}]$ cuando $E_{cel} = 0,020V$?
- e) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{cel} = 0$?

SOLUCIÓN: a) 0,038 V; b) disminuirá; c) 0,025 V; d) 0,236 M; e) $[Sn^{2+}] = 0,485 M$, $[Pb^{2+}] = 0,190 M$

22. Los potenciales de semipila correspondientes al cobre son:



- a) Determinar el potencial de reducción correspondiente al par $Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$
- b) ¿Es estable el $Cu^+(aq)$?
- c) Predecir cuales son los productos de la electrólisis y las reacciones para una disolución acuosa 0,1 M de $CuSO_4$ en una cuba electrolítica con electrodos de platino.

SOLUCIÓN: a) 0,158V; b) no; c) $Cu(s)$ y $O_2(g)$

23. Se dispone de una disolución acuosa de sulfato de hierro (II) de concentración $4 \cdot 10^{-2} M$. Calcular el tiempo necesario para electrolizar completamente el hierro contenido en 250 mL de dicha disolución al pasar una corriente de 2 amperios, si el rendimiento del proceso es del 78%.

SOLUCIÓN: 1237 s.

24. Dos cubas electrolíticas, conteniendo sendas disoluciones acuosas de nitrato de plata y sulfato de hierro (II), están conectadas en serie. Pasa la corriente durante un cierto tiempo y se deposita en el cátodo de la primera 0,810 gramos de plata metálica.

- a) ¿Qué cantidad de electricidad ha atravesado las cubas?
- b) ¿Qué cantidad de hierro se deposita en el cátodo de la segunda cuba?

SOLUCIÓN: a) 724,9 C; b) 0,210 g.