

**Problemas resueltos de «Introducción a la electroquímica»**

1) ¿Cómo influye las variaciones de concentración en los valores del potencial de la célula a través de la ecuación de Nernst?. ¿Cuál es el potencial de la semirreacción  $(\text{MnO}_4)^-/\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{pH} = 14$  si el potencial estándar es de  $+0,56 \text{ V}$ ?

2) Explica la electrólisis. Enuncia las leyes de Faraday.

3) Identifique, razonadamente, cuál de las siguientes reacciones es de transferencia de electrones: a)  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4 + 2 \text{KCl}$ ; b)  $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PbBr}_2$ ; c)  $2 \text{ClO}_2^- + 2 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{MnO}_4^-$

4) Tres cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen disoluciones acuosas de nitrato de plata, la primera, nitrato de cadmio, la segunda y nitrato de cinc, la tercera. Cuando pasa la corriente por ellas, justifique si serán ciertas o no las siguientes afirmaciones: a) en el cátodo se depositará la misma masa en las tres; b) en las cubas segunda y tercera se depositará el doble número de equivalentes-gramo que en la primera; c) en las cubas segunda y tercera se depositarán la misma cantidad de sustancia.

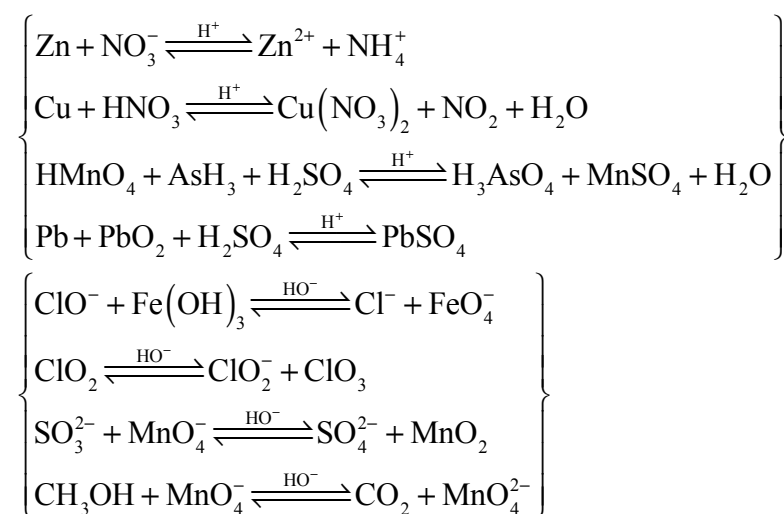
5) Defina el concepto electrónico de oxidación y de reducción. Indique cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes corresponden a una oxidación y a una reducción:  $(\text{ClO}_2)^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ ;  $\text{S} \rightleftharpoons (\text{SO}_4)^{2-}$ ;  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ . Indique la variación del número de oxidación del cloro, azufre y hierro.

6) Dadas las siguientes reacciones justifique si son redox o no, en caso afirmativo indique qué elementos se oxidan y cuáles se reducen: a)  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ ; b)  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ; c)  $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

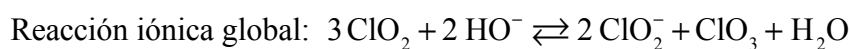
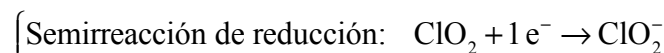
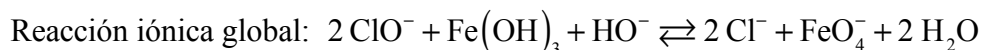
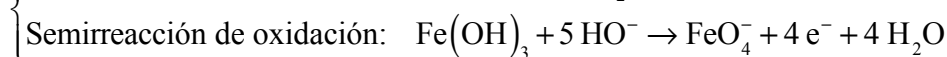
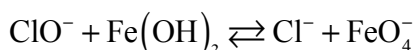
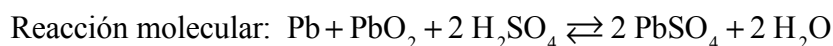
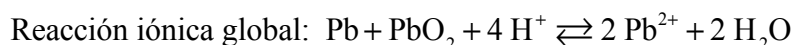
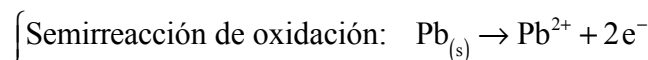
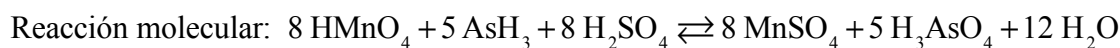
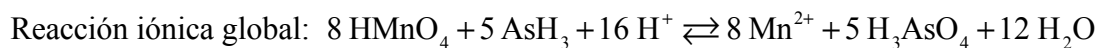
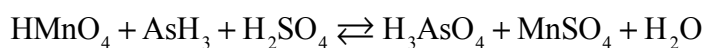
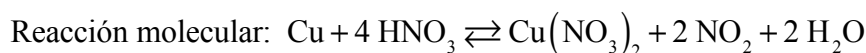
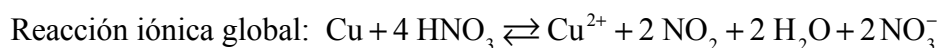
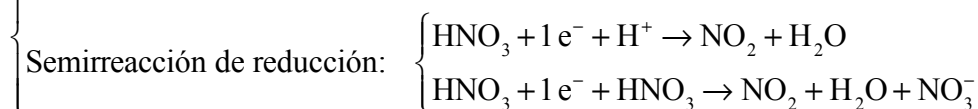
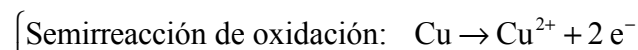
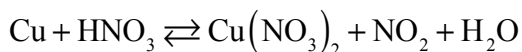
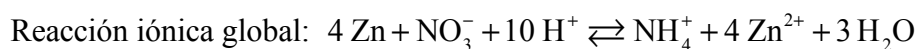
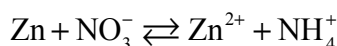
**Problemas resueltos de “Reacciones de transferencia de electrones”:**

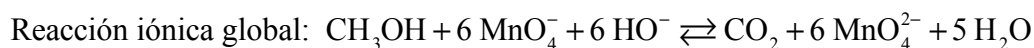
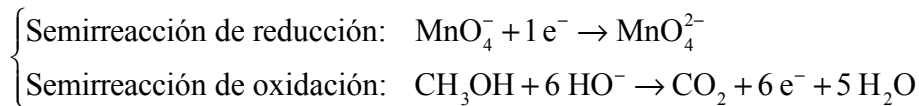
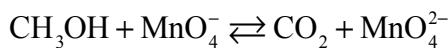
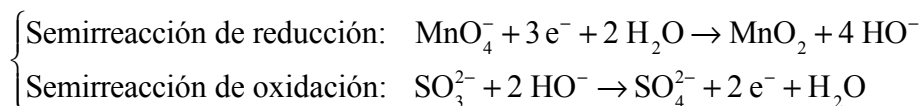
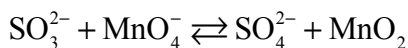
Datos:  $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$

1) Ajusta, en medio ácido y en medio básico, las ocho reacciones siguientes:



**Respuesta:**

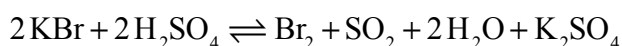
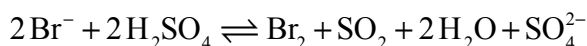
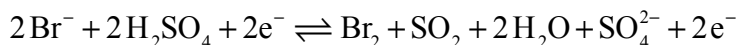
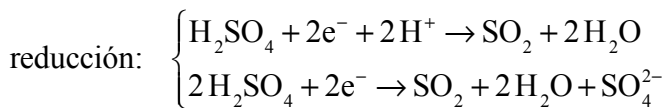




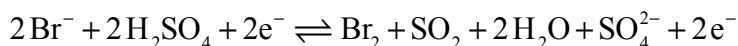
2) Al reaccionar 100 g de bromuro de potasio con exceso de ácido sulfúrico concentrado, se obtienen dibromo líquido, dióxido de azufre, sulfato de potasio y agua. Calcula: a) la masa equivalente, para esta reacción, del bromuro de potasio, del ácido sulfúrico, del dibromo, y del dióxido de azufre; b) el volumen de bromo líquido que se obtendrá si la reacción transcurre al 100% de rendimiento. Datos: (H) = 1; (S) = 32; (O) = 16; (Br) = 80; (K) = 39;  $d_{\text{Bromo(l)}} = 2,8 \text{ g/mL}$ . [a] 119 g, 98 g, 80 g y 32 g; b) 24 mL]

### Respuesta:

La reacción cualitativa es  $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$



La masa equivalente del KBr, del  $\text{Br}_2$ , del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y del  $\text{SO}_2$ :



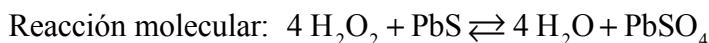
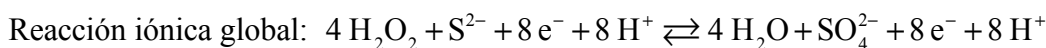
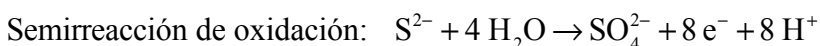
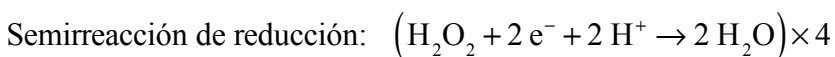
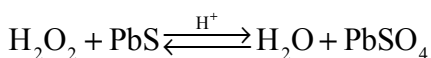
$$\frac{-\Delta n_{\text{Br}^-}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{Br}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{SO}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{e}^-}}{2}$$

$$\Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mole}^- \left\{ \begin{array}{l} -\Delta n_{\text{Br}^-} = 1 \text{ mol Br}^- \\ -\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \\ \Delta n_{\text{Br}_2} = \frac{1}{2} \text{ mol Br}_2 \\ \Delta n_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2} \text{ mol SO}_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{eq(KBr)}} = 1 \text{ mol} \times 119 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 119 \text{ g KBr} \\ m_{\text{eq(H}_2\text{SO}_4)} = 1 \text{ mol} \times P_{\text{m(H}_2\text{SO}_4)} = 98 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ m_{\text{eq(Br}_2)} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times 160 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 80 \text{ g Br}_2 \\ m_{\text{eq(SO}_2)} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times P_{\text{m(SO}_2)} = 32 \text{ g SO}_2 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{Br}_2)} = N_{\text{eq}(\text{KBr})} \\ \frac{m_{\text{Br}_2}}{m_{\text{eq}(\text{Br}_2)}} = \frac{m_{\text{KBr}}}{m_{\text{eq}(\text{KBr})}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{Br}_2} = \frac{m_{\text{KBr}}}{m_{\text{eq}(\text{KBr})}} \times m_{\text{eq}(\text{Br}_2)} = \frac{100 \text{ g}}{119 \text{ g}} \times 80 \text{ g} = 67,23 \text{ g} \\ V_{\text{Br}_2} = \frac{m_{\text{Br}_2}}{\rho_{\text{Br}_2}} = \frac{67,23 \text{ g}}{2,8 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 24,0 \text{ mL} \end{array} \right.$$

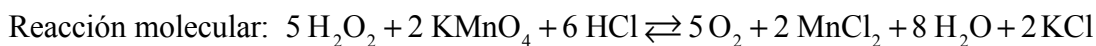
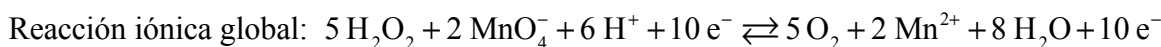
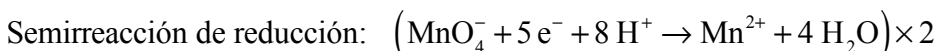
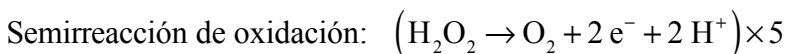
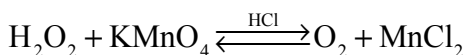
3) El agua oxigenada oxida, en medio ácido de HCl, al sulfuro de plomo(II) a sulfato de plomo(II), y se reduce a agua. Y cuando el agua oxigenada reduce, en el mismo medio, al permanganato de potasio a manganeso(2+), se oxida a dióxigeno. a) Escribe y ajusta las dos reacciones por el método ion-electrón; b) calcula, para cada reacción, las masas equivalentes del oxidante y del reductor. Datos: Pa(H) = 1; (O) = 16; (S) = 32; (Pb) = 207,2; (Mn) = 55; (K) = 39. [b] del agua oxigenada 17 g en las dos reacciones, del sulfuro de plomo(II) 29,9 g y del permanganato de potasio 31,6 g]

**Respuesta:**



$$m_{\text{eq}(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{4}{8} \text{ mol} \times \text{Pm}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol} \times 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 17 \text{ g}$$

$$m_{\text{eq}(\text{PbS})} = \frac{1}{8} \text{ mol} \times \text{Pm}(\text{PbS}) = \frac{1}{8} \text{ mol} \times 239,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 29,9 \text{ g}$$

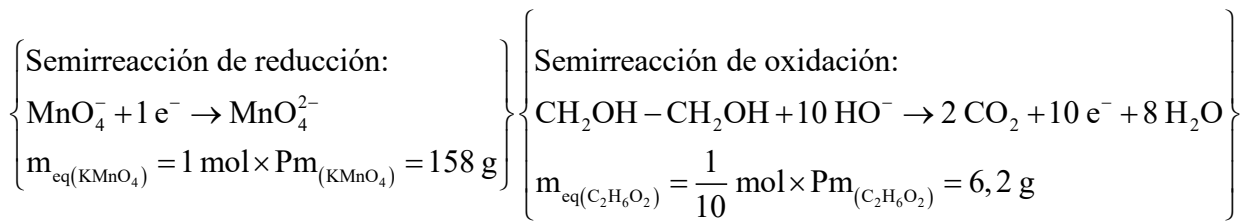
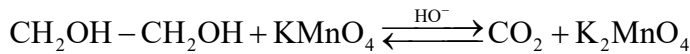


$$m_{\text{eq}(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{5}{10} \text{ mol} \times \text{Pm}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol} \times 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 17 \text{ g}$$

$$m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{2}{10} \text{ mol} \times \text{Pm}(\text{PbS}) = 0,2 \text{ mol} \times 158 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 31,6 \text{ g}$$

4) Al oxidar 1,0 g de etanodiol con permanganato de potasio, en medio básico (KOH), se transforma en dióxido de carbono y el permanganato de potasio se transforma en manganato de potasio. Calcula: a) las masas equivalentes del etanodiol y del permanganato de potasio; b) el volumen de dióxido de carbono que se obtendrá en condiciones normales; c) los gramos de permanganato de potasio que habrán reaccionado. Datos: (Mn) = 55; (K) = 39; (O) = 16; (C) = 12; (H) = 1. [a] 6,2 g y 158 g; b) 0,72 L; c) 25,48 g]

**Respuesta:**

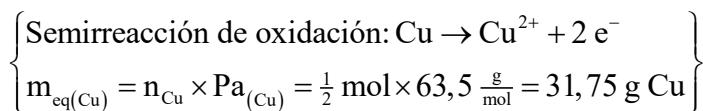
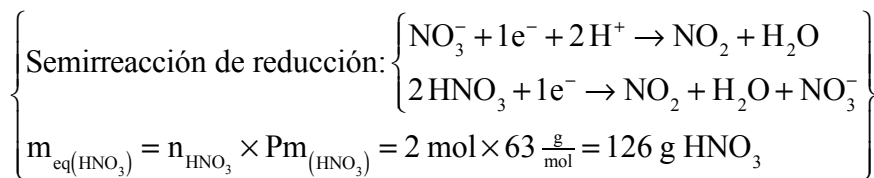
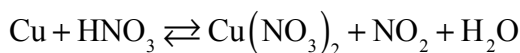


$$1,0 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{62 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}_2} \times \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}_2} \times \frac{22,4 \text{ L CN}}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,72 \text{ L}$$

$$\left. \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)} = N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} \\ \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}}{m_{\text{eq}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} \end{array} \right\} \left\{ m_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}}{m_{\text{eq}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}} \times m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{1,0 \text{ g}}{6,2 \text{ g}} \times 158 \text{ g} = 25,48 \text{ g} \right.$$

5) Calcula el volumen de una disolución de ácido nítrico de concentración 0,050 mol/L que reaccionará con 0,3175 g de Cu, si el ácido nítrico se transforma en dióxido de nitrógeno y el cobre en ion cobre (II). [400 mL]

**Respuesta:**

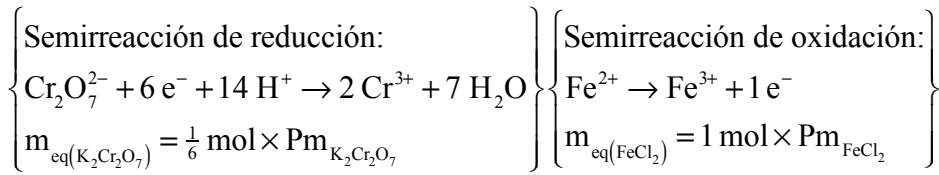
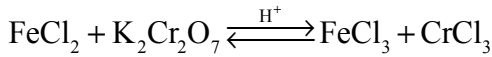


$$\left. \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = N_{\text{eq}(\text{Cu})} \\ \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{eq}(\text{Cu})}} \end{array} \right\} \left\{ m_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{eq}(\text{Cu})}} \times m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = \frac{0,3175 \text{ g}}{31,75 \text{ g}} \times 126 \text{ g} = 1,26 \text{ g HNO}_3 \right.$$

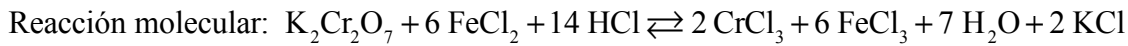
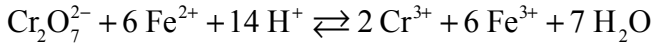
$$\left. \begin{array}{l} V_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{c_{\text{HNO}_3}} = \frac{1,26 \text{ g HNO}_3}{63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,02 \text{ mol} \\ V_{\text{HNO}_3} = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,400 \text{ L} \end{array} \right\}$$

6) Una disolución de dicloruro de hierro reacciona con 20 mL de una disolución de dicromato de potasio, de concentración 0,20 mol/L, en medio de ácido clorhídrico. El catión hierro (II) se transforma a catión hierro (III), y el anión dicromato a catión cromo (III). Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular. Calcula la masa de dicloruro de hierro (II) que ha reaccionado. Datos: (Fe) = 55,85; (Cl) = 35,45. [3,04 g]

**Respuesta:**



Reacción iónica global:

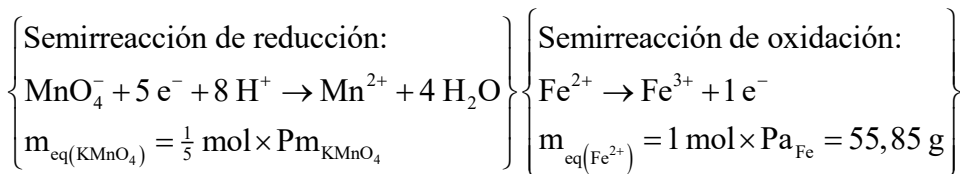
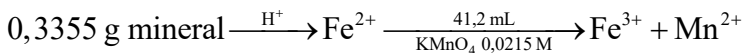


$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = C \times V = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,020 \text{ L} = 0,004 \text{ mol} \\ 0,004 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \frac{6 \text{ mol FeCl}_2}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \frac{126,75 \text{ g FeCl}_2}{1 \text{ mol FeCl}_2} = 3,04 \text{ g FeCl}_2 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{FeCl}_2)} = N_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \\ \frac{m_{\text{FeCl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{FeCl}_2)}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{FeCl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{FeCl}_2)}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \text{Pm}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6} \text{ mol} \times \text{Pm}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} = \frac{0,004 \text{ mol}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} = 0,024 \\ m_{\text{FeCl}_2} = 0,024 \times 126,75 \text{ g FeCl}_2 = 3,04 \text{ g FeCl}_2 \end{array} \right.$$

7) Una muestra de 0,3355 g de un mineral de hierro, se disuelve en una disolución ácida, quedando todo el hierro en forma de catión hierro(II). A continuación se titula con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,0215 mol/L, gastándose en la titulación 41,2 mL. En la titulación el catión hierro(II) se oxida a hierro(III) y el anión permanganato se reduce a catión manganeso(II). Calcula el porcentaje de hierro en la muestra mineral. Dato: (Fe) = 55,85. [73,7%]

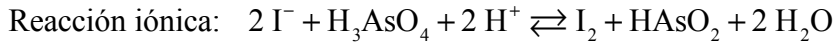
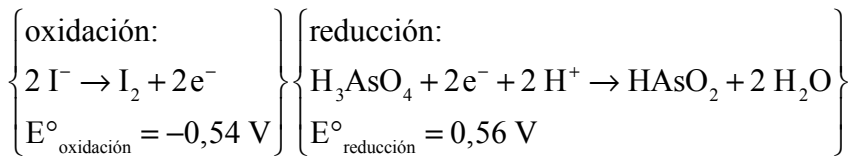
**Respuesta:**



$$N_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})} = N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4} \times \text{Pm}_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol} \times \text{Pm}_{\text{KMnO}_4}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol}} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})}} = \frac{(0,0215 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,0412 \text{ L})}{\frac{1}{5} \text{ mol}} = 4,429 \cdot 10^{-3} \\ m_{\text{Fe}} = 4,429 \cdot 10^{-3} \times 55,85 \text{ g Fe} = 0,247 \text{ g} \end{array} \right\} \frac{0,247 \text{ g Fe}}{0,3355 \text{ g mineral}} \times 100 = 73,7\%$$

8) En medio ácido y en las condiciones estándar el anión yoduro se oxida a diyodo por medio del tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno, el cual se reduce a ácido dioxoarsénico(III). a) Demuestra que la reacción es espontánea; b) calcula la constante de equilibrio de la reacción; c) indica la influencia en el equilibrio de un aumento del pH. Datos:  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ V}$ . [a) -3,86 kJ/mol; b) 4,74; c) desplaza hacia la izquierda]

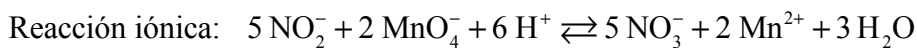
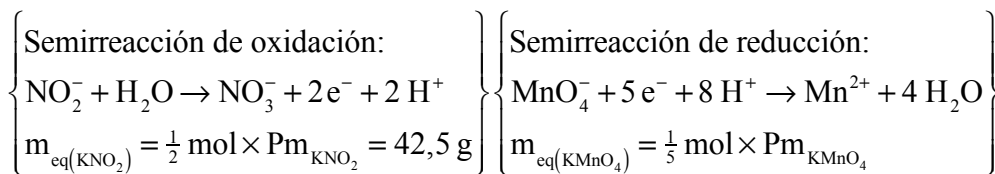
**Respuesta:**

$$E^\circ = E^\circ_{\text{reducción}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)} + E^\circ_{\text{oxidación}(\text{I}^-/\text{I}_2)} = 0,56 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,02 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -n_e F E^\circ = -2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mole}} \times 0,02 \text{ V} = -3.859,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} < 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Equilibrio:} \\ \Delta_r G = -n_e F E = 0 \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E^\circ = \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log K_{\text{eq}} \\ K_{\text{eq}} = 10^{\left(\frac{n_e E^\circ}{0,05916 \text{ V}}\right)} = 4,74 \end{array} \right.$$

9) Queremos saber la pureza en nitrito de potasio de una muestra de 0,125 g. Para ello realizamos una titulación con permanganato de potasio. En primer lugar se disuelve la muestra en 100 mL de agua y se acidula con ácido sulfúrico. Luego se valora con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,010 mol/L, y se gastan 50 mL hasta llegar al punto de equivalencia. Sabemos que el anión nitrito se ha transformado en anión nitrato y el anión permanganato en catión manganeso(II). a) Escribe la reacción redox ajustada; b) calcula la masa equivalente del nitrito de potasio en esta reacción; c) determina el porcentaje de nitrito de potasio en la muestra inicial. Datos: (K) = 39; (N) = 14; (O) = 16; (Mn) = 55. [b] 42,5 g; c) 85%

**Respuesta:**

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{KNO}_2)} = N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} \\ \frac{m_{\text{KNO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{KNO}_2)}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} \end{array} \right\} \frac{n_{\text{KMnO}_4} \times Pm_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol} \times Pm_{\text{KMnO}_4}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol}} = \frac{0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,0500 \text{ L}}{\frac{1}{5} \text{ mol}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\left\{ m_{\text{KNO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \times m_{\text{eq}(\text{KNO}_2)} = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 42,5 \text{ g} = 0,106 \text{ g} \right\} \frac{0,106 \text{ g KNO}_2}{0,125 \text{ g muestra}} \times 100 = 85\%$$

10) La preparación industrial del diyodo, I<sub>2</sub>, se realiza a partir del anión yodato a través de dos procesos sucesivos. En el primero, el anión yodato, disuelto en agua, reacciona con dióxido de azufre, para reducirse a ion yoduro y el dióxido de azufre oxidarse a ion sulfato. En el segundo proceso, el ion yoduro formado se hace reaccionar con ion yodato para obtener el yodo. Se pide: a) escribir las reacciones ajustadas de los dos procesos; b) demostrar que ambas reacciones se hallan favorecidas

termodinámicamente en condiciones estándar. Datos:  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ ;  $E^\circ[(\text{IO}_3)^-/\text{I}_2] = 1,20\text{V}$ ;  $E^\circ[(\text{IO}_3)^-/\text{I}^-] = 1,10\text{V}$ ;  $E^\circ[(\text{SO}_4)^{2-}/\text{SO}_2] = 0,20\text{V}$ . [b] - 521 kJ/mol y -318,44 kJ/mol

**Respuesta:**

$$\text{Datos: } \left\{ \begin{array}{l} \text{IO}_3^- + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} \\ \text{I}^- + \text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 \end{array} \right\}$$

$$\text{IO}_3^- + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} \left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación:} \\ \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 4 \text{H}^+ \\ (E^\circ)_{\text{oxidación}} = -0,20 \text{ V} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción:} \\ \text{IO}_3^- + 6 \text{e}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \\ (E^\circ)_{\text{reducción}} = 1,10 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Reacción iónica: } \text{IO}_3^- + 3 \text{SO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^- + 3 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}^+ \quad E^\circ = +0,90 \text{ V} \\ \Delta G^\circ = -n_e F E^\circ = -6 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mole}} \times 0,90 \text{ V} = -521,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < 0 \end{array} \right\}$$

$$\text{I}^- + \text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación:} \\ \text{I}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2 + \text{e}^- \\ (E^\circ)_{\text{oxidación}} = -0,54 \text{ V} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción:} \\ \text{IO}_3^- + 5 \text{e}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \\ (E^\circ)_{\text{reducción}} = 1,20 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Reacción iónica: } \text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = +0,66 \text{ V} \\ \Delta G^\circ = -n_e F E^\circ = -5 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mole}} \times 0,66 \text{ V} = -318,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < 0 \end{array} \right\}$$

**11) Calcula los potenciales de reducción para las tres semirreacciones:**

**a)**  $\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$ ; si  $[\text{I}^-] = 1\text{M}$ ;  $K_{\text{PS}}(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$ .

**b)**  $\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ ; si  $[(\text{SO}_4)^{2-}] = 0,5\text{M}$ ;  $K_{\text{PS}}(\text{PbSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-8}$ ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$ .

**c)**  $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ; si  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$ ;  $K_{\text{PS}}(\text{PbSO}_4) = 1,3 \times 10^{-8}$ ;  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455\text{V}$ .

Resultados: [a] -0,151 V; b) -0,350 V; c) 1,679 V]

Datos:

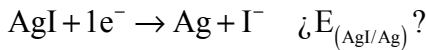
$$E_{(\text{AgI}/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{PS}}}$$

$$E_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})} = E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{PS}}}$$

$$E_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} = E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}$$

**Respuesta:**

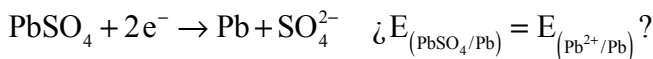




$$\begin{cases} \text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^- & K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \\ \text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag} & E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \left[ \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]} \right] \end{cases}$$

$$E_{(\text{AgI}/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{I}^-_{(\text{aq})}]}{K_{\text{PS}}}$$

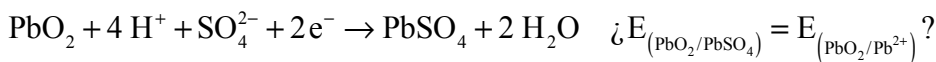
$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,80 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{8,5 \cdot 10^{-17} \text{ M}} = -0,15 \text{ V}$$



$$\begin{cases} \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} & K_{\text{PS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ \text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb} & E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \left[ \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}]} \right] \end{cases}$$

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}]}{K_{\text{PS}}}$$

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,126 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{0,5}{1,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}} = -0,350 \text{ V}$$



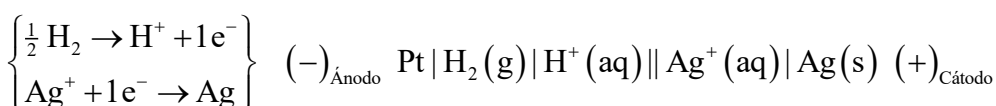
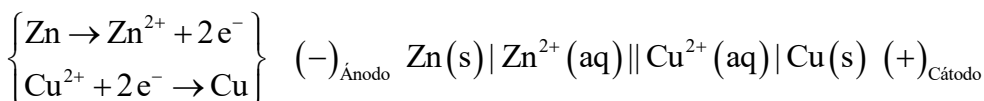
$$\begin{cases} \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} & K_{\text{PS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} & E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} \end{cases}$$

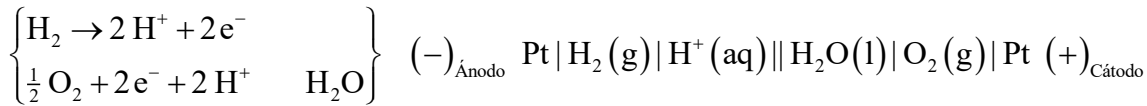
$$E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}$$

$$E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = 1,455 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{0,5 \times 1^4} = 1,679 \text{ V}$$

12) Escribe las células galvánicas en las que las reacciones sean: a)  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ ; b)  $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{Ag}$ ; c)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ . [Pt |  $\text{H}_2(\text{g})$  |  $\text{H}^+(\text{aq})$  ||  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  |  $\text{O}_2(\text{g})$  | Pt]

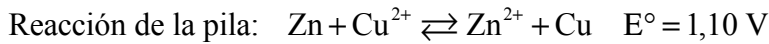
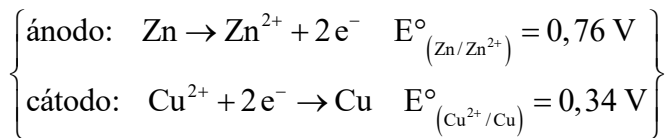
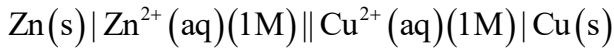
**Respuesta:**





13) Sea la célula galvánica:  $-\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq})(1\text{M}) || \text{CuSO}_4(\text{aq})(1\text{M}) | \text{Cu}^+$ . Calcula: a) la fem de la célula galvánica a  $25^\circ\text{C}$ ; b) la función de Gibbs de la reacción; c) la constante de equilibrio una vez alcanzado éste. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ . [a)  $1,10 \text{ V}$ ; b)  $-212,3 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $1,64 \cdot 10^{37}$ ]

**Respuesta:**



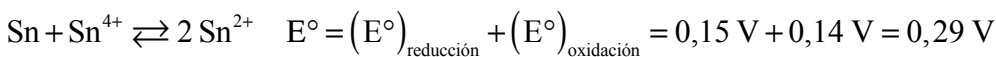
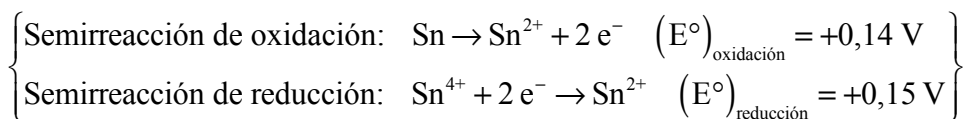
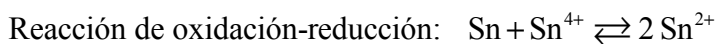
$$\Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mole}} \times 1,10 \text{ V} = -212,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Equilibrio: } \left\{ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \right\}$$

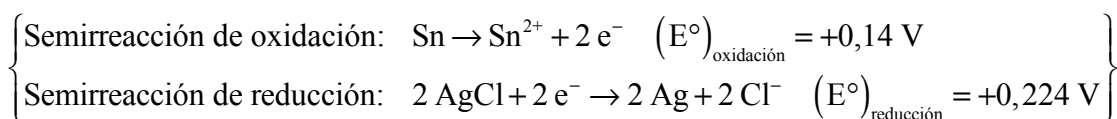
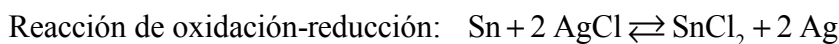
$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(-212,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 1,64 \cdot 10^{37}$$

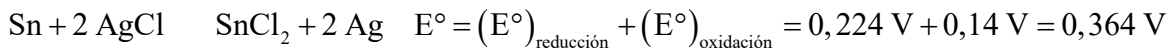
14) Calcula la constante de equilibrio de las dos reacciones siguientes: a)  $\text{Sn} + \text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons 2 \text{Sn}^{2+}$ ; b)  $\text{Sn} + 2 \text{AgCl} \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + 2 \text{Ag}$ . Datos:  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224\text{V}$ . [a)  $6,4 \cdot 10^9$ ; b)  $1,3 \cdot 10^{12}$ ]

**Respuesta:**



$$\left\{ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \right\} \left\{ K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0,29 \text{ V}}{0,02569 \text{ V}}\right) = 6,4 \cdot 10^9 \right\}$$





$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = -n_e F E = 0$$

$$\left\{ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \right\} K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0,364 \text{ V}}{0,02569 \text{ V}}\right) = 2,0 \cdot 10^{12}$$

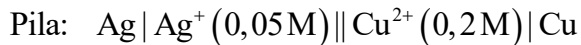
15) Calcula los potenciales de célula o fem de las siguientes células galvánicas:

a)  $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (0,05\text{M}) || \text{Cu}^{2+} (0,2\text{M}) | \text{Cu}$ . Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$ .

b)  $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 | (\text{SO}_4)^{2-} (0,05\text{M}) || \text{Cl}^- (1\text{M}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ . Datos:  $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,356\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224 \text{ V}$

c)  $\text{Pt} | \text{H}_2(1\text{bar}) | \text{CH}_3\text{COOH} (0,100\text{M}), \text{NaCH}_3\text{COO} (0,100\text{M}) || \text{KCl}_{(\text{sat.})} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ . Datos:  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})(\text{KCl}_{(\text{sat.})}) = 0,24\text{V}$ . [a)  $-0,404 \text{ V}$ ; b)  $+0,540 \text{ V}$ ; c)  $+0,521 \text{ V}$ ]

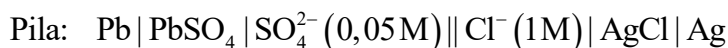
**Respuesta:**



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación: } 2 \text{Ag} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \\ E_{\text{oxidación}} = (E^\circ)_{\text{oxidación}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [\text{Ag}^+]^2 = -0,80 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log 0,05^2 = -0,723 \text{ V} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción: } \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \\ E_{\text{reducción}} = (E^\circ)_{\text{reducción}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,2} = 0,319 \text{ V} \end{array} \right.$$

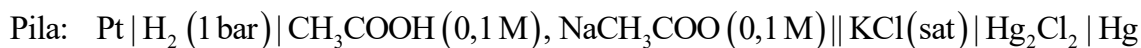
$$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \quad E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,319 \text{ V} - 0,723 \text{ V} = -0,404 \text{ V}$$



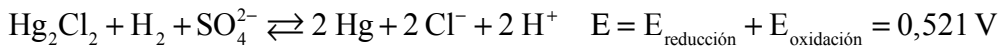
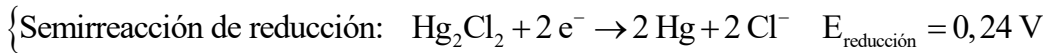
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación: } \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \\ E_{\text{oxidación}} = (E^\circ)_{\text{oxidación}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 0,356 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,05} = 0,3175 \text{ V} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción: } 2 \text{AgCl(s)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag(s)} + 2 \text{Cl}^- \\ E_{\text{reducción}} = (E^\circ)_{\text{reducción}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 = 0,224 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log 1^2 = 0,224 \text{ V} \end{array} \right.$$

$$2 \text{AgCl} + \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + 2 \text{Cl}^- + \text{PbSO}_4 \quad E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,54 \text{ V}$$

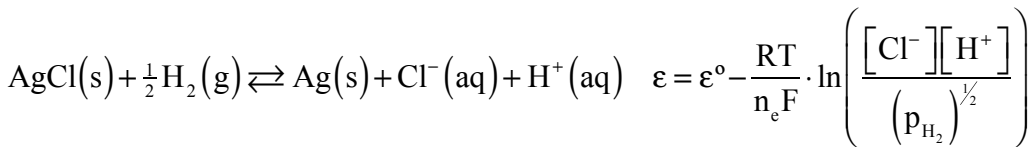
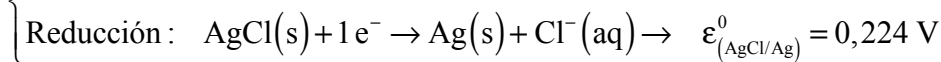
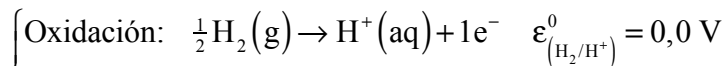
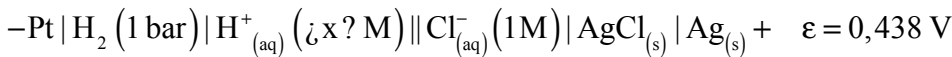


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación: } \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \\ E_{\text{oxidación}} = 0 - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [\text{H}^+]^2 = 0,05916 \times \text{pH} = 0,05916 \times 4,75 = 0,281 \text{ V} \end{array} \right.$$



**16) Pila galvánica:**  $-\text{Pt} | \text{H}_{2(\text{g})} (1 \cdot \text{bar}) | \text{H}^+_{(\text{aq})} (\text{¿x? M}) || \text{Cl}^-_{(\text{aq})} (1 \cdot \text{M}) | \text{AgCl}_{(\text{s})} | \text{Ag}_{(\text{s})} + \quad \varepsilon = 0,438 \text{ V}$ .  
Calcula el pH de la disolución ácida desconocida ácida. Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224 \cdot \text{V}$ ;  $F = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{k)}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . [pH = 3,62]

**Respuesta:**



$$\ln \left( \frac{[\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}} \right) = \ln[\text{H}^+] = -(\varepsilon - \varepsilon^\circ) \frac{n_e F}{RT} = -(0,438 \text{ V} - 0,224 \text{ V}) \times \frac{1 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}} = -8,334$$

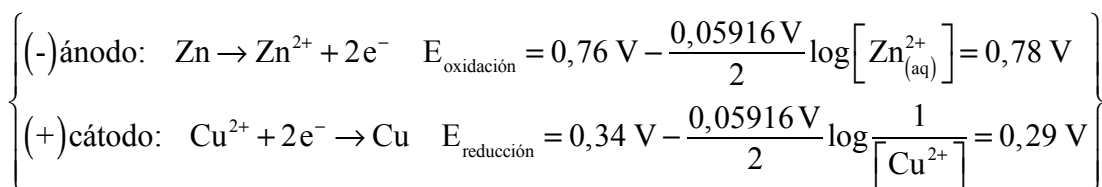
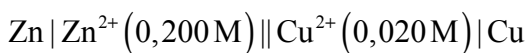
$$[\text{H}^+] = e^{-8,334} = 0,00024 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3,62$$

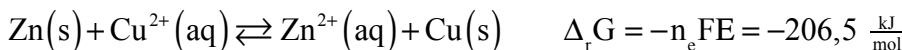
**17) Sea la pila:**  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0,200 \text{ M}) || \text{Cu}^{2+} (0,020 \text{ M}) | \text{Cu}$ . Calcula: a) el potencial o fem de la célula; b) la energía libre de la reacción; c) el valor de la constante de equilibrio; d) los potenciales de cada electrodo cuando se alcanza el equilibrio que es cuando se descarga de la célula, así como las concentraciones de los iones. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ . [a) 1,07 V; b) -206,5 kJ/mol; c)  $1,6 \cdot 10^{37}$ ; d)  $\pm 0,779 \text{ V}$ , 0,22 M,  $1,5 \cdot 10^{-38} \text{ M}$ ]

**Respuesta:**

Reacción en la pila:



$$E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 1,07 \text{ V}$$



$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1,10 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \times \log \frac{0,200}{0,020} = 1,070 \text{ V}$$

Equilibrio:

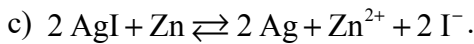
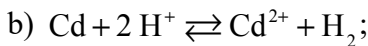
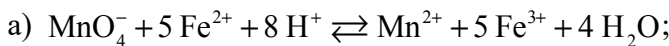
$$\Delta_r G = -n_e F E = 0 \quad \left\{ E = 0 = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} \right\} \quad \left\{ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \right\}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 1,10 \text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298,15 \text{ K}}\right) = 1,5475 \cdot 10^{37}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{0,2 + x}{0,02 - x} \quad \left\{ x \approx 0,02 \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,2 + 0,02 = 0,22 \text{ M} \\ [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{0,22}{1,5475 \cdot 10^{37}} = 1,42 \cdot 10^{-38} \text{ M} \end{array} \right.$$

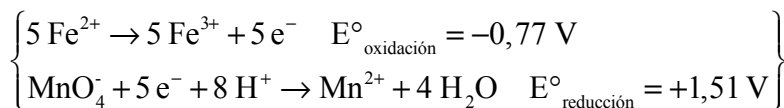
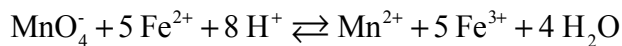
$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\text{oxidación}} = 0,76 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log 0,22 = 0,77945 \text{ V} \\ E_{\text{reducción}} = -E_{\text{oxidación}} = -0,77945 \text{ V} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \end{array} \right\} \left[ \text{Cu}^{2+} \right] = 1,42 \cdot 10^{-38} \text{ M}$$

**18)** Calcula las constantes de equilibrio, en las condiciones estándar, de las reacciones:

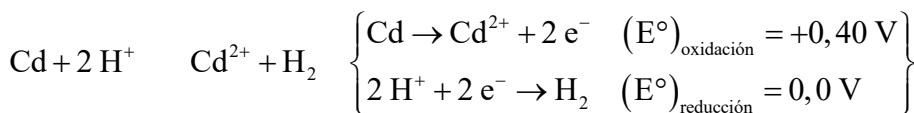


Datos de los potenciales:  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0,15 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ . [a)  $3,8 \cdot 10^{62}$ ; b)  $3,4 \cdot 10^{13}$ ; c)  $4,3 \cdot 10^{20}$ ]

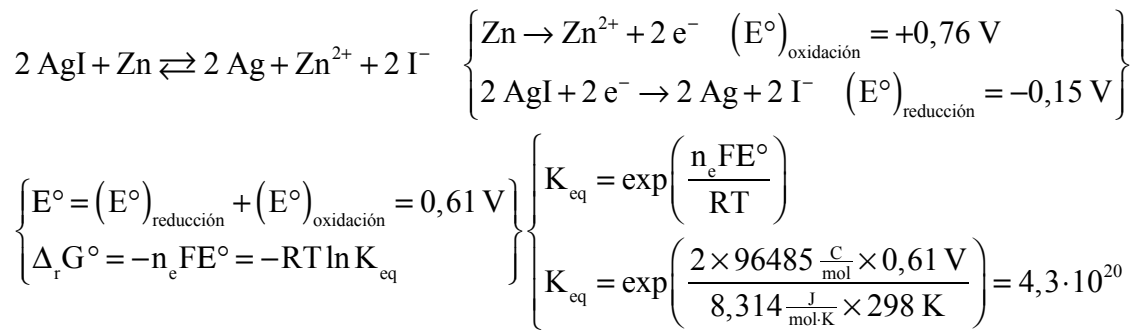
**Respuesta:**



$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ = (E^\circ)_{\text{reducción}} + (E^\circ)_{\text{oxidación}} = 0,74 \text{ V} \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) \\ K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{5 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0,74 \text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 3,8 \cdot 10^{62} \end{array} \right.$$



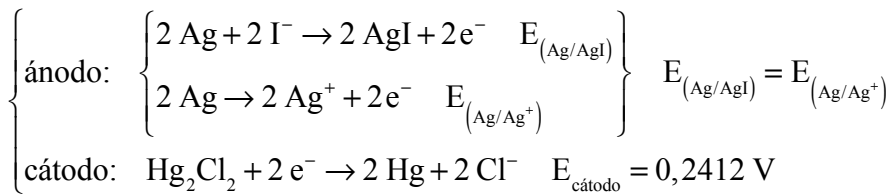
$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ = (E^\circ)_{\text{reducción}} + (E^\circ)_{\text{oxidación}} = 0,40 \text{ V} \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) \\ K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0,40 \text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 3,4 \cdot 10^{13} \end{array} \right.$$



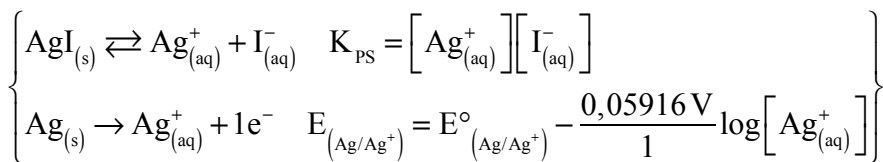
**19)** La célula galvánica:  $-\text{Ag} | \text{AgI} | \text{I}^- (0,10\text{M}) || \text{KCl} (\text{sat}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}^+$ , tiene un potencial de 0,331 V. El potencial de electrodo del cátodo es de 0,2412V. Calcula el producto de solubilidad del AgI. Dato:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$ . [ $9,1 \cdot 10^{-17}$ ].

**Respuesta:**

Pila:  $(-)\text{Ag} | \text{AgI}(\text{s}) | \text{I}^- (0,1 \text{ M}) || \text{KCl}(\text{sat}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}(+) \quad E = +0,331 \text{ V}$



$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_{\text{cátodo}} + E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} \\ E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = E - E_{\text{cátodo}} = +0,331 \text{ V} - 0,2412 \text{ V} = 0,0898 \text{ V} \end{array} \right.$$

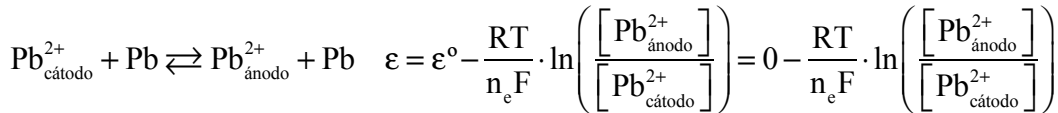
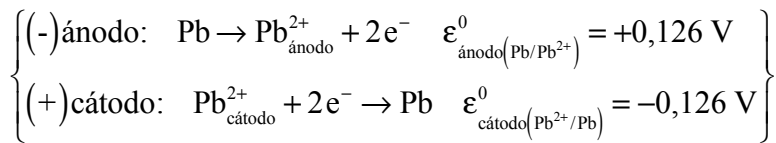
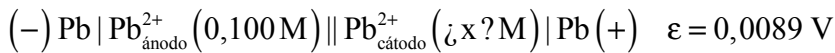


$$0,0898 \text{ V} = -0,80 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+] = 9,1 \cdot 10^{-16} \text{ M} \\ K_{\text{PS}} = [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+][\text{I}_{(\text{aq})}^-] = 9,1 \cdot 10^{-16} \times 0,1 = 9,1 \cdot 10^{-17} \end{array} \right.$$

**20)** Sea la célula galvánica:  $(-)\text{Pb} | \text{Pb}_{\text{ánodo}}^{2+} (0,100\text{M}) || \text{Pb}_{\text{cátodo}}^{2+} (x \text{ M}) | \text{Pb}(+) \quad \varepsilon = 0,0089 \text{ V}$ . Determina el valor de la concentración x (mol/L) del  $\text{Pb}^{2+}$  en el cátodo si la fem de la célula es de 0,0089 V. Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$ ;  $F = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{k})$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . [ $0,200 \text{ M}$ ]

**Respuesta:**

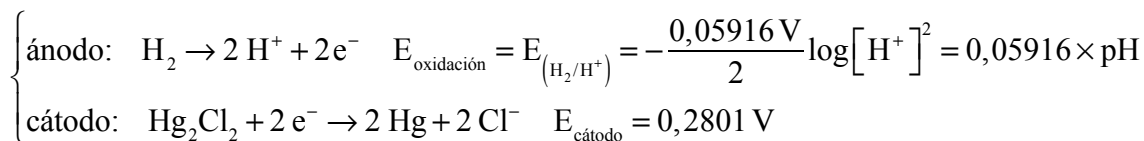


$$\ln \left( \frac{[\text{Pb}_{\text{ánodo}}^{2+}]}{[\text{Pb}_{\text{cátodo}}^{2+}]} \right) = -\frac{\varepsilon n_e F}{RT} = -\frac{0,0089 \text{ V} \times 2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}} = -0,69$$

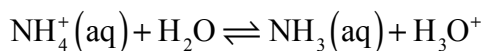
$$\frac{[\text{Pb}_{\text{ánodo}}^{2+}]}{[\text{Pb}_{\text{cátodo}}^{2+}]} = e^{-0,69} = 0,50 \quad \Rightarrow \quad [\text{Pb}_{\text{cátodo}}^{2+}] = \frac{[\text{Pb}_{\text{ánodo}}^{2+}]}{0,50} = \frac{0,100 \text{ M}}{0,50} = 0,200 \text{ M}$$

**21)** La siguiente célula:  $\text{Pt} | \text{H}_2(1 \text{ bar}) | \text{NH}_4\text{Cl}(0,100 \text{ M}) || \text{KCl}(1 \text{ M}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ ; tiene  $0,582 \text{ V}$  de fem. Si el potencial del cátodo es de  $0,2801 \text{ V}$ , calcula la constante de basicidad del amoníaco. [ $1,6 \cdot 10^{-5}$ ]

**Respuesta:**



$$E = E_{\text{cátodo}} + E_{(\text{H}_2/\text{H}^+)} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E - E_{\text{cátodo}} \\ E_{(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 0,582 \text{ V} - 0,2801 \text{ V} = 0,3019 \text{ V} \end{array} \right\} \quad \text{pH} = \frac{E_{(\text{H}_2/\text{H}^+)}}{0,05916} = 5,10$$



$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-5,1} \times 10^{-5,1}}{0,1 - 10^{-5,1}} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{NH}_4^+)}} = \frac{10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-10}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

**22)** Las baterías de plomo de coche:  $-\text{Pb} | \text{PbSO}_4(s), \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})(0,5 \text{ M}) | \text{PbO}_2 +$ . Siendo la semirreacción de oxidación:  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^{-}$ , y la semirreacción de reducción:  $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^{-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Si la concentración de ácido sulfúrico es  $0,50 \text{ M}$ , calcula la fem de la batería a  $25^\circ\text{C}$ . Datos:  $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,36 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,685 \text{ V}$ ;  $K_{\text{PS}}(\text{PbSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-8}$  y  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$ . [2 V]

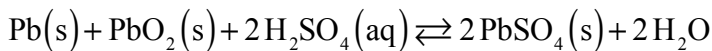
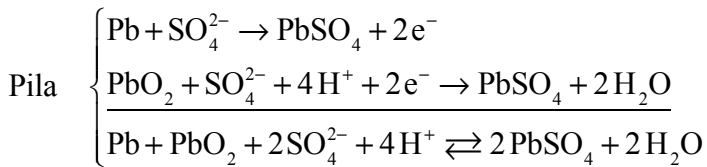
**Respuesta:**

Pila:  $\text{Pb} | \text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 (0,5 \text{ M}) | \text{PbO}_2$

ánodo:  $\left\{ \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^- \right\} E^\circ_{(\text{Pb}/\text{PbSO}_4)} = 0,36 \text{ V}$

$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ_{(\text{Pb}/\text{PbSO}_4)} = E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,02569}{2} \ln [\text{Pb}^{2+}] \\ E^\circ_{(\text{Pb}/\text{PbSO}_4)} = 0,126 - \frac{0,02569}{2} \ln \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 0,126 - \frac{0,02569}{2} \ln \frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{1} = 0,36 \text{ V} \end{array} \right\}$$

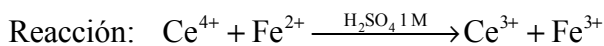
cátodo:  $\left\{ \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \right\} E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} = 1,685 \text{ V}$



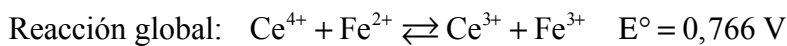
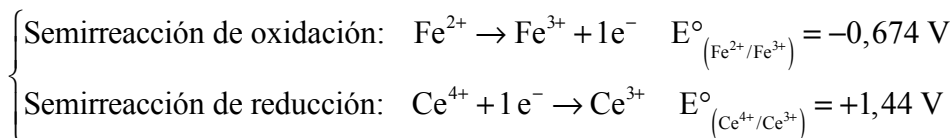
$$E_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{pila}} - \frac{0,02569}{2} \ln \frac{1}{[\text{H}_2\text{SO}_4]^2} = (1,685 \text{ V} + 0,36 \text{ V}) - \frac{0,02569}{2} \ln \frac{1}{0,5^2} = 2,03 \text{ V}$$

**23)** En una disolución de ácido sulfúrico de concentración 1 M, el catión cerio(IV) oxida al catión hierro(II), el primero se reduce al catión cerio(III) y el segundo se oxida al catión hierro(III). Calcula la constante de equilibrio de la reacción. Datos:  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,674 \text{ V}$ .  $[9,0 \cdot 10^{12}]$

**Respuesta:**



$$\Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$



$$K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0,766 \text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 9,0 \cdot 10^{12}$$

**24)** La corrosión de los metales consiste en la oxidación del metal,  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n e^-$ , para formar iones con una concentración de al menos:  $[\text{M}^{n+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . La oxidación la realiza el  $\text{O}_2$  mediante la semirreacción de reducción:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1,23 \text{ V}$ . El potencial de reducción depende del pH, siendo el valor a 25°C:  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,05916 \cdot \text{pH}$ . Con estos datos y los de los potenciales de reducción de los metales, determine si se corroerán los metales Al, Fe, Pb, Cu, Ag, y Au, en las condiciones de: a) pH = 1; b) pH = 14. Datos de los potenciales de reducción:  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ ;

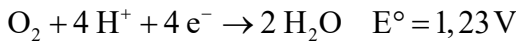


$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,40 \text{ V}$ . [a] Si  $\text{pH} = 1$  se corroen todos menos el Au; b) si  $\text{pH} = 14$  se corroen todos menos Ag y Au]

**Respuesta:**

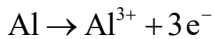
Para que se produzca la reacción espontánea

$$\Delta_r G = -n_e F \varepsilon < 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{reducción}} \\ \text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n \text{e}^- \quad E_{\text{oxidación}} \end{array} \right\} \quad \varepsilon = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} > 0$$

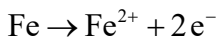


$$E_{\text{reducción}} = E^\circ - \frac{0,05916}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1,23 - 0,05916 \cdot \text{pH} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{pH}=1)} = 1,17 \text{ V} \\ E_{(\text{pH}=14)} = 0,40 \text{ V} \end{array} \right.$$

Los potenciales de oxidación de los metales:



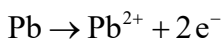
$$E_{\text{oxidación}} = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log [\text{Al}^{3+}] = 1,66 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{3} \log [10^{-6}] = 1,78 \text{ V}$$



$$E_{\text{oxidación}} = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log [\text{Fe}^{2+}] = 0,44 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [10^{-6}] = 0,62 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=1} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 1,17 \text{ V} + 0,62 \text{ V} = 1,79 \text{ V} > 0$$

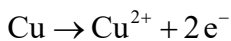
$$\varepsilon_{\text{pH}=14} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,40 \text{ V} + 0,62 \text{ V} = 1,02 \text{ V} > 0$$



$$E_{\text{oxidación}} = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log [\text{Pb}^{2+}] = 0,13 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [10^{-6}] = 0,31 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=1} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 1,17 \text{ V} + 0,31 \text{ V} = 1,48 \text{ V} > 0$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=14} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,40 \text{ V} + 0,31 \text{ V} = 0,71 \text{ V} > 0$$



$$E_{\text{oxidación}} = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log [\text{Cu}^{2+}] = -0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [10^{-6}] = -0,16 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=1} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 1,17 \text{ V} - 0,16 \text{ V} = 1,01 \text{ V} > 0$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=14} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,40 \text{ V} - 0,16 \text{ V} = 0,24 \text{ V} > 0$$



$$E_{\text{oxidación}} = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log[\text{Ag}^+] = -0,80 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log[10^{-6}] = -0,45 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=1} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 1,17 \text{ V} - 0,45 \text{ V} = 0,72 \text{ V} > 0$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=14} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,40 \text{ V} - 0,45 \text{ V} = -0,05 \text{ V} < 0$$



$$E_{\text{oxidación}} = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log[\text{Au}^{3+}] = -1,40 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{3} \log[10^{-6}] = -1,28 \text{ V}$$

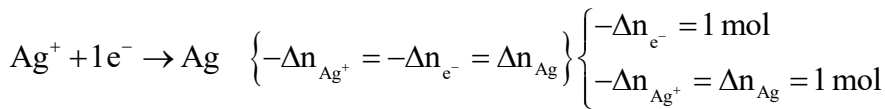
$$\varepsilon_{\text{pH}=1} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 1,17 \text{ V} - 1,28 \text{ V} = -0,11 \text{ V} < 0$$

$$\varepsilon_{\text{pH}=14} = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,40 \text{ V} - 1,28 \text{ V} = -0,88 \text{ V} < 0$$

**25)** En una célula electroquímica tenemos una disolución de  $\text{Ag}^+$ , y en 30 minutos de paso de la corriente eléctrica se deposita electrolíticamente 0,280 g de Ag. Determine: a) la intensidad de corriente eléctrica que pasa por la célula electrolítica; b) la masa de Cu que se depositará, en una célula electrolítica con una disolución de sulfato de cobre(II), por la que pase la misma carga que por la de ion plata. Datos:  $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $\text{Pa}(\text{Ag}) = 107,87$ ;  $(\text{Cu}) = 63,54$ . [a]  $I = 0,14 \text{ A}$ ; b)  $0,0825 \text{ g}$  de Cu]

**Respuesta:**

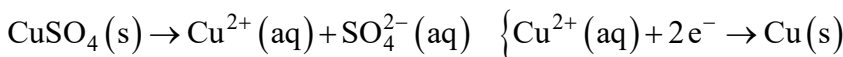
La reducción del ion  $\text{Ag}^+$  en el cátodo:



$$m_{\text{eq}(\text{Ag})} = 1 \text{ mol}_{(\text{Ag})} \times \text{Pa}_{(\text{Ag})} = 1 \text{ mol} \times 107,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 107,87 \text{ g}$$

$$N_{\text{eq}(\text{Ag}^+)} = N_{\text{eq}(e^-)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{eq}(\text{Ag}^+)}} = \frac{q}{1\text{F}} = \frac{It}{1\text{F}} \\ \left\{ I = \frac{m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{eq}(\text{Ag}^+)}} \times \frac{1\text{F}}{t} = \frac{0,280 \text{ g} \times 96.485 \text{ C}}{107,87 \text{ g} \times 1.800 \text{ s}} = 0,14 \text{ A} \right. \end{array} \right.$$

La reducción del ion cobre(II):



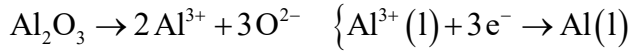
$$m_{\text{eq}(\text{Cu})} = \frac{1}{2} \text{ mol}_{(\text{Cu})} \times \text{Pa}_{(\text{Cu})} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times 63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 31,77 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{Ag}^+)} = N_{\text{eq}(e^-)} = N_{\text{eq}(\text{Cu}^{2+})} \\ \frac{m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{eq}(\text{Ag}^+)}} = \frac{It}{1\text{F}} = \frac{m_{(\text{Cu})}}{m_{\text{eq}(\text{Cu}^{2+})}} \end{array} \right\} \quad \left\{ m_{(\text{Cu})} = \frac{m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{eq}(\text{Ag}^+)}} \times m_{\text{eq}(\text{Cu}^{2+})} = \frac{0,280 \text{ g}}{107,87 \text{ g}} \times 31,77 \text{ g} = 0,0825 \text{ g} \right.$$

**26)** Tenemos 100 g de bauxita que contiene el 60% de riqueza en óxido de aluminio. Determine: a) la masa de Al que contiene la bauxita; b) la intensidad de corriente que hay que aplicar a una célula electroquímica, con los 100 g de bauxita, para que todo el aluminio se deposite en el cátodo. Datos:  $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $\text{Pa}(\text{Al}) = 27$ ;  $(\text{O}) = 16$ . [a]  $31,76 \text{ g}$  de Al; b)  $9,5 \text{ A}$ ]

**Respuesta:**

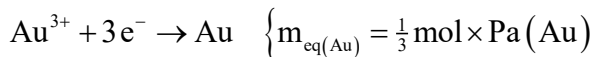
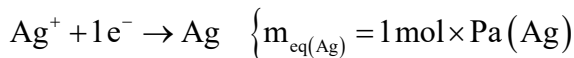
$$100 \text{ g bauxita} \times \frac{60 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g bauxita}} \times \frac{54 \text{ g Al}}{(2 \times 27 + 3 \times 16) \text{ g Al}_2\text{O}_3} = 31,76 \text{ g Al}$$



$$m_{\text{eq}(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol}_{(\text{Al})} \times \text{Pa}_{(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol}_{(\text{Al})} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{Al}^{3+})} = N_{\text{eq}(\text{e}^-)} \\ \frac{m_{(\text{Al})}}{m_{\text{eq}(\text{Al}^{3+})}} = \frac{q}{1F} = \frac{It}{1F} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} I = \frac{m_{(\text{Al})}}{m_{\text{eq}(\text{Al}^{3+})}} \times \frac{1F}{t} = \frac{31,76 \text{ g} \times 96.485 \text{ C}}{9 \text{ g} \times 36.000 \text{ s}} = 9,5 \text{ A} \end{array} \right.$$

27) Tenemos dos células electroquímicas, una con una sal de  $\text{Au}^{3+}$  y la otra con una sal de  $\text{Ag}^+$ . Se hace pasar la misma cantidad de electricidad por las dos, en la primera se depositan 1,313 g de Au y en la segunda 2,158 g de Ag. Sabiendo que el peso atómico de la plata es 108 determine el peso atómico del oro. Calcule: a) el número de moles y de átomos de plata y de oro depositados; b) las masas equivalentes de la plata y del oro. [ $\text{Pa}(\text{Au}) = 197,13$ ; a)  $n_{\text{Ag}} = 0,01998 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{Au}} = 0,00666 \text{ mol}$ ;  $N_{\text{Ag}} = 1,2 \cdot 10^{22}$  átomos;  $N_{\text{Au}} = 4,01 \cdot 10^{21}$  átomos;  $m_{\text{eq}}(\text{Ag}) = 108 \text{ g}$ ;  $m_{\text{eq}}(\text{Au}) = 65,7 \text{ g}$ ]

**Respuesta:**

$$N_{\text{eq}(\text{Ag}^+)} = N_{\text{eq}(\text{Au}^{3+})} = N_{\text{eq}(\text{e}^-)} \quad \left\{ \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{eq}(\text{Ag}^+)}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{eq}(\text{Au}^{3+})}} = \frac{q}{1F} \right\}$$

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{eq}(\text{Ag}^+)}} = \frac{2,158 \text{ g}}{1 \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Ag})} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{eq}(\text{Au}^{3+})}} = \frac{1,313 \text{ g}}{\frac{1}{3} \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Au})}$$

$$\text{Pa}(\text{Au}) = \frac{1,313 \text{ g} \times 1 \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Ag})}{\frac{1}{3} \text{ mol} \times 2,158 \text{ g}} \quad \left\{ \text{Pa}(\text{Au}) = \frac{1,313 \text{ g} \times 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\frac{1}{3} \text{ mol} \times 2,158 \text{ g}} = 197,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{Ag}} = \frac{2,158 \text{ g}}{108 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,01998 \text{ mol Ag} \\ n_{\text{Au}} = \frac{1,313 \text{ g}}{197,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00666 \text{ mol Au} \end{array} \right\} \quad \frac{n_{\text{Ag}}}{n_{\text{Au}}} = \frac{0,01998 \text{ mol Ag}}{0,00666 \text{ mol Au}} = 3$$

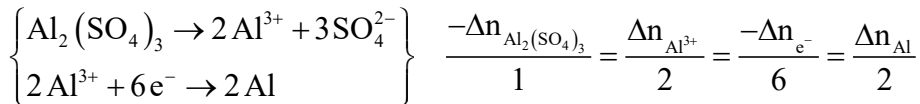
$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} \cdot N_A = \frac{2,158 \text{ g}}{108 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} = 1,203 \cdot 10^{22} \text{ átomos Ag} \\ N_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} \cdot N_A = \frac{1,313 \text{ g}}{197,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} = 4,011 \cdot 10^{21} \text{ átomos Au} \end{array} \right\} \quad \frac{N_{\text{Ag}}}{N_{\text{Au}}} = 3$$

$$m_{\text{eq(Ag)}} = 1 \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Ag}) = 1 \text{ mol} \times 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 108 \text{ g}$$

$$m_{\text{eq(Au)}} = \frac{1}{3} \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Au}) = \frac{1}{3} \text{ mol} \times 197,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 65,71 \text{ g}$$

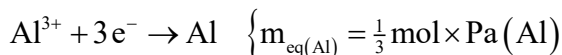
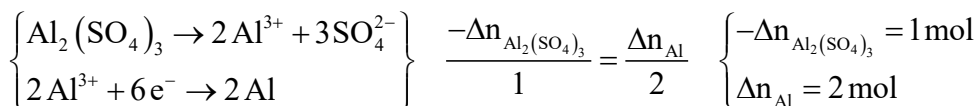
**28)** Calcule: a) la carga eléctrica que se necesita para reducir el aluminio contenido en 1 mol de sulfato de aluminio a aluminio metálico; b) el tiempo que tardará una corriente de 10 A para producir el aluminio suficiente para fabricar una lata de refresco de 35 g. Dato: 1F = 96.485 C/mol; (Al) = 27. [a) 578.910 C; b) 10,4 h]

**Respuesta:**



$$-\Delta n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 1 \text{ mol} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{e}^-} = 6 \cdot (-\Delta n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}) = 6 \times 1 \text{ mol} = 6 \text{ mol e}^- \\ q = N \cdot q_e = n_e \cdot N_A \cdot q_e = n_e \cdot 1F = 6 \text{ mol} \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 578.910 \text{ C} \end{array} \right.$$

Otra forma:



$$N_{\text{eq(e}^-)} = N_{\text{eq(Al)}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{q}{1F} = \frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{eq(Al)}}} = \frac{n_{\text{Al}} \cdot \text{Pa}(\text{Al})}{\frac{1}{3} \text{ mol} \cdot \text{Pa}(\text{Al})} = \frac{n_{\text{Al}}}{\frac{1}{3} \text{ mol}} = \frac{2 \text{ mol}}{\frac{1}{3} \text{ mol}} = 6 \end{array} \right.$$

$$q = 6F = 6 \times 96.485 \text{ C} = 578.910 \text{ C}$$

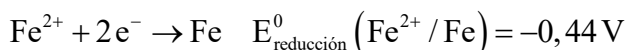
$$N_{\text{eq(e}^-)} = N_{\text{eq(Al)}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{q}{1F} = \frac{It}{1F} = \frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{eq(Al)}}} = \frac{35 \text{ g}}{\frac{1}{3} \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{35 \text{ g}}{9 \text{ g}} = \frac{35}{9} \end{array} \right.$$

$$t = \frac{35}{9} \times \frac{1F}{I} = \frac{35}{9} \times \frac{96.485 \text{ C}}{10 \text{ A}} = 37.522 \text{ s} = 10,4 \text{ h}$$

**29)** Sean los potenciales estándar:  $E_{\text{reducción}}^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E_{\text{reducción}}^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ .

Determina el voltaje en condiciones estándar que producirá una célula que utilice estas semirreacciones. Indica el electrodo que actuará como ánodo y el que actuará como cátodo. Indique, cualitativamente, el efecto que producirá, sobre el potencial de la celda electroquímica un aumento de la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$ . [El voltaje estándar es de 0,78 V; el ánodo el electrodo de Fe y el cátodo el Cu; aumentará el voltaje estándar]

**Respuesta:**



Para que se produzca la reacción química espontánea y así tener una célula galvánica:

$$\Delta_r G^\circ = -n_e F \varepsilon^\circ < 0 \quad \left\{ \varepsilon^\circ = E_{\text{reducción}}^0 + E_{\text{oxidación}}^0 > 0 \right.$$

$$E_{\text{reducción}}^0 \left\{ \text{cátodo } + \right\} \left\{ \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} \quad E_{\text{reducción}}^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,34 \text{ V} \right.$$

$$E_{\text{oxidación}}^0 \left\{ \text{ánodo } - \right\} \left\{ \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^- \quad E_{\text{oxidación}}^0 (\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}) = +0,44 \text{ V} \right.$$

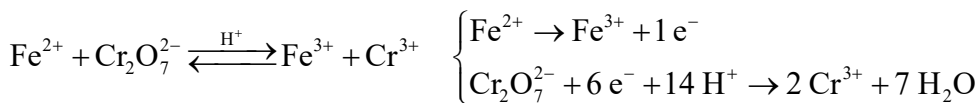
$$\text{Pila} \quad \left\{ \text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \quad \text{Cu} + \text{Fe}^{2+} \quad \varepsilon^\circ = E_{\text{reducción}}^0 + E_{\text{oxidación}}^0 = 0,78 \text{ V} \right.$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = 0,78 \text{ V} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\text{Si } \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} < 1 \Rightarrow \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} < 0 \quad \left\{ \varepsilon = 0,78 \text{ V} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} > 0,78 \text{ V} \right.$$

**30)** Para conocer la riqueza de un mineral de hierro se toma una muestra de 2,5 g. Una vez disuelto todo el hierro se encuentra en forma iónica hierro(II),  $\text{Fe}^{2+}$ . Este se valora, en medio ácido, con una disolución de dicromato de potasio, con lo que se consigue oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , reduciéndose el cromo del anión dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a  $\text{Cr}^{3+}$ . Ajuste la reacción iónica por el método ion-electrón. Si en la valoración se han gastado 32 mL de disolución de dicromato de potasio 0,143 M, determina el porcentaje en hierro que hay en la muestra. ( $\text{Fe} = 55,8$ . [61,3%])

**Respuesta:**



Reacción iónica global:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación:} \\ \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1e^- \\ m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})} = 1 \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Fe}) = 1 \text{ mol} \times 55,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 55,8 \text{ g} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción:} \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \\ m_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{1}{6} \text{ mol} \times \text{Pm}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \end{array} \right\}$$

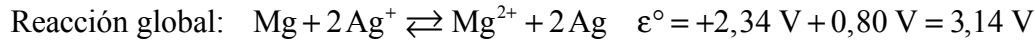
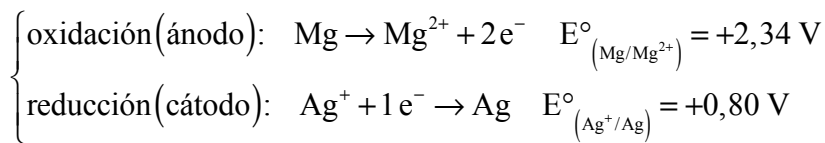
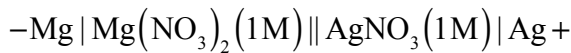
$$N_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})} = N_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \text{Pm}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6} \text{ mol} \times \text{Pm}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} \end{array} \right.$$

$$\frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} = \frac{0,143 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,032 \text{ L}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} = \frac{4,576 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} = 0,027$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 0,027 \times m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})} = 0,027 \times 55,8 \text{ g} = 1,53 \text{ g} \quad \left\{ \% \text{Fe} = \frac{1,53 \text{ g}}{2,5 \text{ g}} \times 100 = 61,3\% \right.$$

**31)** Dibuje un esquema de la pila:  $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 (1\text{M})||\text{AgNO}_3 (1\text{M})|\text{Ag}$ . Calcule la fem de la pila e indique el electrodo que actúa como ánodo. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=+0,80\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})=-2,34\text{V}$ . [La fem es de 3,14 V, siendo el ánodo el electrodo de Mg y el cátodo el de Ag]

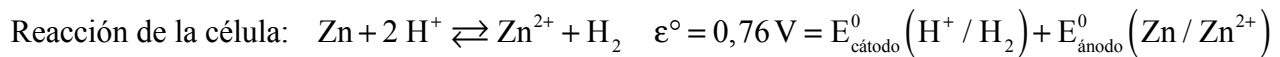
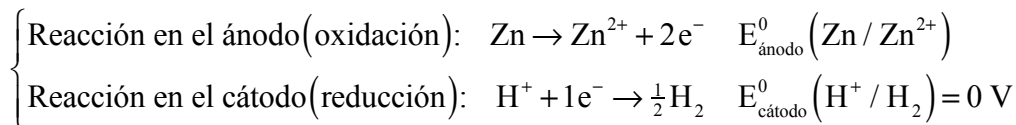
**Respuesta:**



**32)** Se forma una pila con un electrodo estándar del par redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , que hace de ánodo, y el electrodo normal de hidrógeno, midiendo un voltaje de 0,76 V. Escribe las semirreacciones que tienen lugar y calcule el potencial del electrodo estándar de cinc. [ $E^\circ_{\text{reducción}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ].

**Respuesta:**

Cuando se realiza experimentalmente, observamos que **el electrodo de hidrógeno es el cátodo y el electrodo de cinc es el ánodo**. Por lo que el diagrama de la célula y el potencial de la célula



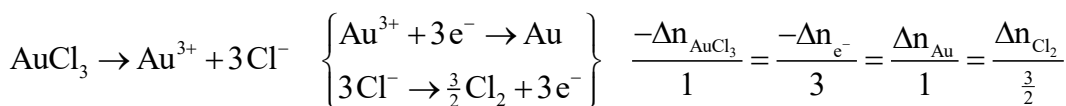
$$\varepsilon^\circ = 0,76 \text{ V} = E^\circ_{\text{cátodo}}(\text{H}^+ / \text{H}_2) + E^\circ_{\text{ánodo}}(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+})$$

$$E^\circ_{\text{ánodo}}(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = 0,76 \text{ V} - E^\circ_{\text{cátodo}}(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{reducción}}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -E^\circ_{\text{oxidación}}(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$$

**33)** Calcula: a) la cantidad de electricidad necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de  $\text{AuCl}_3$ ; b) el volumen de  $\text{Cl}_2$ , a 740 mm Hg y  $25^\circ\text{C}$ , que se desprenderá en el ánodo. Datos:  $1\text{F} = 96.485 \text{ C/mol}$ ;  $\text{Pa}(\text{Au}) = 197$ ;  $\text{R} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . [a) 28.945,5 C; b) 3,77 L]

**Respuesta:**



$$-\Delta n_{\text{AuCl}_3} = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol AuCl}_3 \quad \left\{ \Delta n_{\text{Au}} = -\Delta n_{\text{AuCl}_3} = 0,1 \text{ mol Au} \right.$$

$$\left\{ -\Delta n_{\text{e}^-} = 3 \cdot (-\Delta n_{\text{AuCl}_3}) = 3 \times 0,1 \text{ mol} = 0,3 \text{ mol e}^- \right.$$

$$\left\{ q = N \cdot q_e = n_e \cdot N_A \cdot q_e = n_e \cdot 1\text{F} = 0,3 \text{ mol} \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 28.945,5 \text{ C} \right.$$

$$\Delta n_{\text{Cl}_2} = \frac{3}{2} \cdot (-\Delta n_{\text{AuCl}_3}) = \frac{3}{2} \times 0,1 \text{ mol} = 0,15 \text{ mol Cl}_2$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,15 \text{ mol Cl}_2 \times 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298,15 \text{ K}}{\frac{740}{760} \text{ atm}} = 3,766 \text{ L}$$

Otra forma:

$$\text{AuCl}_3 \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{Cl}^- \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} \\ 3\text{Cl}^- \rightarrow \frac{3}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{e}^- \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{eq}(\text{Au})} = \frac{1}{3} \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Au}) \\ m_{\text{eq}(\text{Cl}_2)} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times \text{Pm}(\text{Cl}_2) \end{array} \right.$$

$$-\Delta n_{\text{AuCl}_3} = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol AuCl}_3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{Au}} = -\Delta n_{\text{AuCl}_3} = 0,1 \text{ mol Au} \\ \Delta n_{\text{Cl}_2} = \frac{3}{2} \cdot (-\Delta n_{\text{AuCl}_3}) = 0,15 \text{ mol Cl}_2 \end{array} \right.$$

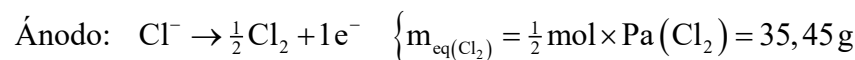
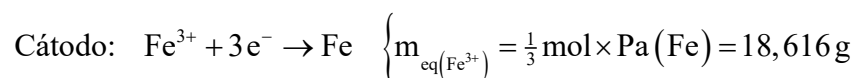
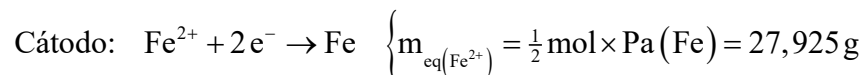
$$(N_{\text{eq}})_{\text{e}^-} = (N_{\text{eq}})_{\text{Au}} = (N_{\text{eq}})_{\text{Cl}_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{q}{1F} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{eq}(\text{Au})}} = \frac{n_{\text{Au}} \times \text{Pa}(\text{Au})}{\frac{1}{3} \text{ mol} \times \text{Pa}(\text{Au})} = \frac{0,1 \text{ mol}}{\frac{1}{3} \text{ mol}} = 0,3 \\ q = 0,3 \times 1F = 0,3 \times 96.485 \text{ C} = 28.945,5 \text{ C} \end{array} \right.$$

$$\frac{q}{1F} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{eq}(\text{Au})}} = 0,3 = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{Cl}_2)}} = \frac{n_{\text{Cl}_2} \times \text{Pm}(\text{Cl}_2)}{\frac{1}{2} \text{ mol} \times \text{Pm}(\text{Cl}_2)} = 2n_{\text{Cl}_2}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{0,3}{2} = 0,15 \text{ mol} \quad \left\{ V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,15 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298,15 \text{ K}}{\frac{740}{760} \text{ atm}} = 3,77 \text{ L} \right.$$

**34)** Tenemos dos células electroquímicas, una con una disolución de la sal  $\text{FeCl}_3$ , y la otra con una disolución de la sal  $\text{FeCl}_2$ . Aplicando el voltaje adecuado a las dos células, para obtener en las dos  $\text{Fe}$  y  $\text{Cl}_2$ , se hace pasar una corriente de intensidad  $I = 1 \text{ A}$  durante un tiempo  $t = 19.297 \text{ s}$ . Haz un esquema de las dos células indicando las semirreacciones que tienen lugar tanto en el cátodo como en el ánodo. Calcule: a) la masa de  $\text{Fe}$  que se obtiene en cada célula; b) la masa de  $\text{Cl}_2$  que se obtiene en cada célula. Datos:  $\text{Pa}(\text{Fe}) = 55,85$ ;  $\text{Pa}(\text{Cl}) = 35,45$ ;  $1F = 96.485 \text{ C/mol}$ . [a)  $5,585 \text{ g Fe}$ ;  $3,7232 \text{ g Fe}$ ; b)  $7,09 \text{ g}$ ]

**Respuesta:**



$$N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = N_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})} = N_{\text{eq}(\text{Fe}^{3+})} = N_{\text{eq}(\text{Cl}_2)} \quad \left\{ n_{\text{e}^-} = \frac{q}{1F} = \frac{1 \text{ A} \times 19.297 \text{ s}}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 0,2 \text{ mol e}^- \right\}$$

$$N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = \frac{n_{\text{e}^-}}{1 \text{ mol e}^-} = \frac{\frac{q}{1F}}{1 \text{ mol e}^-} = \frac{0,2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol e}^-} = 0,2$$

$$m_{(\text{Fe}^{2+})} = m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})} \cdot N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = 27,925 \text{ g} \times 0,2 = 5,585 \text{ g}$$

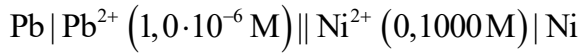
$$m_{(\text{Fe}^{3+})} = m_{\text{eq}(\text{Fe}^{3+})} \cdot N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = 18,616 \text{ g} \times 0,2 = 3,7232 \text{ g}$$

$$m_{(\text{Cl}_2)} = m_{\text{eq}(\text{Cl}_2)} \cdot N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = 35,45 \text{ g} \times 0,2 = 7,09 \text{ g}$$

**35)** Sea la pila galvánica:  $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} (1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}) || \text{Ni}^{2+} (0,1000 \text{ M}) | \text{Ni}$ . Haz un esquema de la pila, considera que el puente salino está formado por la disolución acuosa de la sal  $\text{KCl}$ , e indica: el ánodo, el cátodo, las semirreacciones de oxidación y de reducción, el movimiento de los iones y el de los

electrones. Determine: a) los potenciales en el ánodo y en el cátodo, así como la fem de la pila; b) los valores de la fem y de la constante de equilibrio cuando este se alcance. Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \cdot \text{V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \cdot \text{V}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $F = 96.485 \text{ C}/\text{mol}$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ . [a] ánodo :  $+0,3074 \text{ V}$ ; cátodo:  $-0,260 \text{ V}$ ; b) fem:  $0,0474 \text{ V}$ ;  $K_{\text{eq}} = 4,144 \cdot 10^{-4}$

**Respuesta:**



$$\text{Ánodo (oxidación):} \begin{cases} \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \\ \varepsilon_{\text{ánodo}} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Pb}^{2+}] = +0,13 \text{ V} - \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln (1,0 \cdot 10^{-6}) = +0,3074 \text{ V} \end{cases}$$

$$\text{Cátodo (reducción):} \begin{cases} \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni} \\ \varepsilon_{\text{cátodo}} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]} = -0,23 \text{ V} - \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \left( \frac{1}{0,1} \right) = -0,260 \text{ V} \end{cases}$$

$$\text{Reacción global: } \text{Pb} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Ni} \quad \varepsilon_{\text{pila}} = \varepsilon_{\text{ánodo}} + \varepsilon_{\text{cátodo}} = 0,3074 \text{ V} - 0,2600 \text{ V} = 0,0474 \text{ V}$$

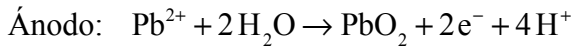
$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = -n_e F \varepsilon = 0 \quad \{ \varepsilon = 0$$

$$\Delta_r G^\circ = -n_e F \varepsilon^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \begin{cases} \varepsilon^\circ = \varepsilon_{\text{ánodo}}^\circ + \varepsilon_{\text{cátodo}}^\circ = 0,13 \text{ V} - 0,23 \text{ V} = -0,10 \text{ V} \\ K_{\text{eq}} = \exp \left( \frac{n_e F \varepsilon^\circ}{RT} \right) = \exp \left( \frac{2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times (-0,10 \text{ V})}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}} \right) = 4,144 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

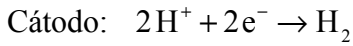
**36)** Sea una célula electroquímica formada por dos electrodos de platino y como electrolito una disolución acuosa con ion plomo(II), de concentración 0,500 M, en medio ácido de pH = 1. Si le aplicamos el voltaje adecuado, en un electrodo los iones plomo(II) se transforman en el compuesto sólido óxido de plomo(IV), y en el otro electrodo los iones hidrógeno se transforman al gas dihidrógeno, que se recoge a la presión de 1 bar. a) Haz un esquema de la pila electroquímica indicando las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la reacción química global. b) Calcule el valor de la energía libre de la reacción y el voltaje mínimo que hay que aplicarle para que esta se realice. c) Las masas de óxido de plomo(IV) y de dihidrógeno que se obtienen si se hace pasar una corriente de intensidad  $0,10 \cdot \text{A}$  durante  $193 \cdot \text{s}$ . Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,458 \cdot \text{V}$ ;  $(\text{Pb}) = 207$ ;  $(\text{O}) = 16$ ;  $(\text{H}) = 1$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $F = 96.485 \text{ C}/\text{mol}$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ . [b]  $271,6 \text{ kJ}/\text{mol}$ ; fem  $< -1,41 \text{ V}$ ; c)  $0,0239 \text{ g PbO}_2$  y  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ g H}_2$

**Respuesta:**





$$\varepsilon_{\text{ánodo}} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} = -1,458 \text{ V} - \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \frac{(10^{-1})^4}{0,5} = -1,3486 \text{ V}$$

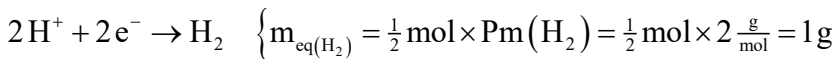
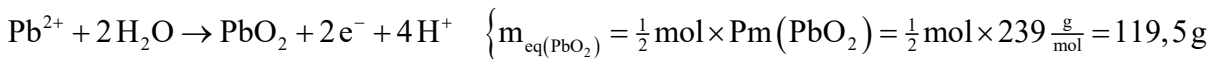


$$\varepsilon_{\text{cátodo}} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0,0 \text{ V} - \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \frac{1}{(10^{-1})^2} = -0,05912 \text{ V}$$

$$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + \text{H}_2 + 2\text{H}^+ \quad \varepsilon_{\text{pila}} = \varepsilon_{\text{cátodo}} + \varepsilon_{\text{ánodo}} = -0,05912 \text{ V} - 1,3486 \text{ V} = -1,40772 \text{ V}$$

$$\Delta_r G = -W'_{\text{por}(e)} = +W_{\text{sobre}(e)} = -n_e F \varepsilon_{\text{pila}} = -2 \times 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times (-1,40772 \text{ V}) = 271.647 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 271,647 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\varepsilon_{\text{pila}} \leq -1,40772 \text{ V}$$



$$n_{e^-} = \frac{q}{1F} = \frac{0,1 \text{ A} \times 193 \text{ s}}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^-$$

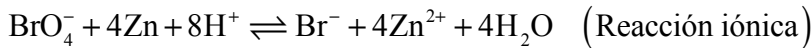
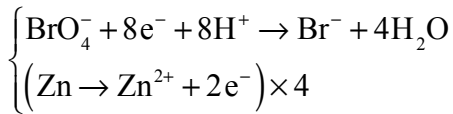
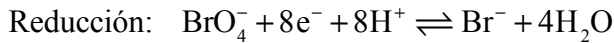
$$N_{\text{eq}(e^-)} = N_{\text{eq}(\text{PbO}_2)} = N_{\text{eq}(\text{H}_2)} \quad \left\{ N_{\text{eq}(e^-)} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^-}{1 \text{ mole}^-} = 2,0 \cdot 10^{-4} \right\}$$

$$m_{\text{PbO}_2} = m_{\text{eq}(\text{PbO}_2)} \cdot N_{\text{eq}(e^-)} = 119,5 \text{ g} \times 2,0 \cdot 10^{-4} = 0,0239 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2} = m_{\text{eq}(\text{H}_2)} \cdot N_{\text{eq}(e^-)} = 1 \text{ g} \times 2,0 \cdot 10^{-4} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

37) La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido:  $\text{BrO}_4^- + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{Zn}^{2+}$ . a) Ajuste la reacción iónica por el método ion-electrón. b) Calcule la riqueza de una muestra de Zn si 1 g de la misma reacciona con 25 mL de una disolución 0,1 M de iones  $\text{BrO}_4^-$ . Dato:  $Pa(\text{Zn}) = 65,4$ . [a]  $\text{BrO}_4^- + 4\text{Zn} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 4\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; b) 65,4% riqueza en Zn]

**Respuesta:**



$$\frac{-\Delta n_{\text{BrO}_4^-}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{Zn}}}{4} \quad \left\{ -\Delta n_{\text{BrO}_4^-} = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,025 \text{L} = 0,0025 \text{mol BrO}_4^- \right\}$$

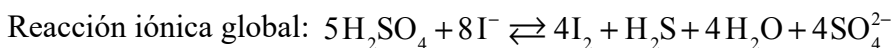
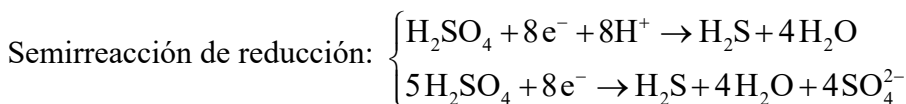
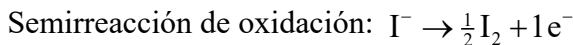
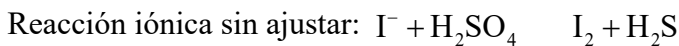
$$-\Delta n_{\text{Zn}} = 4 \cdot (-\Delta n_{\text{BrO}_4^-}) = 4 \times 0,0025 \text{mol} = 0,01 \text{mol Zn}$$

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot \text{Pa}(\text{Zn}) = 0,01 \text{mol Zn} \times 65,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,654 \text{g Zn}$$

$$\frac{0,654 \text{g Zn}}{1 \text{g}} = 0,654 \frac{\text{g Zn}}{\text{g muestra}} \Rightarrow 65,4\% \text{riqueza Zn}$$

**38)** Dada la siguiente reacción redox:  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón. b) Calcule los moles de  $\text{I}_2$  que se obtienen cuando 1 L de una disolución 2 M de KI se ponen a reaccionar con 2 L de una disolución 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . [a)  $8 \text{I}^- + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 4 \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{SO}_4^{2-}$ ; b) 0,8 mol]

**Respuesta:**



Reaccionan el mismo número de equivalentes de KI que de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se obtienen los mismos de  $\text{I}_2$ :

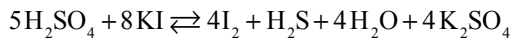
$$N_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)}} = \frac{n \cdot \text{Pm}}{\frac{5}{8} \text{mol} \cdot \text{Pm}} = \frac{n}{\frac{5}{8} \text{mol}} = \frac{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 2 \text{L}}{\frac{5}{8} \text{mol}} = \frac{1 \text{mol}}{\frac{5}{8} \text{mol}} = 1,6$$

$$N_{\text{eq}(\text{KI})} = \frac{m_{\text{KI}}}{m_{\text{eq}(\text{KI})}} = \frac{n \cdot \text{Pm}}{1 \text{mol} \cdot \text{Pm}} = \frac{n}{1 \text{mol}} = \frac{2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1 \text{L}}{1 \text{mol}} = \frac{2 \text{mol}}{1 \text{mol}} = 2$$

$$N_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)} < N_{\text{eq}(\text{KI})} \Rightarrow \boxed{N_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1,6 = N_{\text{eq}(\text{KI})} = N_{\text{eq}(\text{I}_2)}}$$

$$1,6 = N_{\text{eq}(\text{I}_2)} = \frac{m_{\text{I}_2}}{m_{\text{eq}(\text{I}_2)}} = \frac{n_{\text{I}_2} \cdot \text{Pm}}{\frac{1}{2} \text{mol} \cdot \text{Pm}} = \frac{n_{\text{I}_2}}{\frac{1}{2} \text{mol}} \Rightarrow n_{\text{I}_2} = 0,8 \text{mol}$$

Se puede hacer por estequiometría:

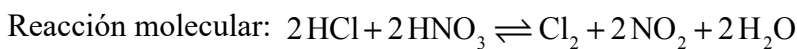
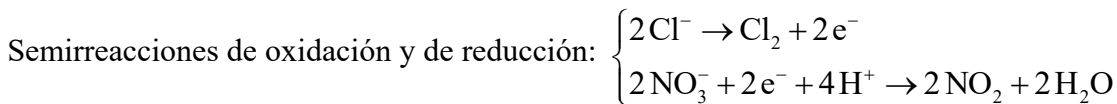


$$\frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{5} = \frac{-\Delta n_{\text{KI}}}{8} = \frac{\Delta n_{\text{I}_2}}{4} \quad \begin{cases} -\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = cV = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 2\text{L} = 1\text{mol} \\ -\Delta n_{\text{KI}} = \frac{8}{5} \cdot (-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = 1,6\text{mol} < (2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1\text{L}) = 2\text{mol} \end{cases}$$

$$\Delta n_{\text{I}_2} = \frac{4}{5} \cdot (-\Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = \frac{4}{5} \times 1\text{mol} = 0,8\text{mol}$$

**39)** El gas cloro se puede obtener por reacción de ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose simultáneamente dióxido de nitrógeno y agua. a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método ion-electrón. b) Calcule el volumen de cloro obtenido, a 17°C y 720 mm de mercurio, cuando reaccionan 100 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0'5 M con ácido nítrico en exceso. c) Calcule la cantidad de sustancia de HNO<sub>3</sub> que habrá reaccionado. Dato: R = 0,082 atm·L/(mol·K). [a) 2 HCl + 2 HNO<sub>3</sub> ⇌ Cl<sub>2</sub> + 2 NO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O; b) 0,627 L; c) 0,05 mol]

**Respuesta:**



Por equivalentes: reaccionan el mismo número de equivalentes de HCl que de HNO<sub>3</sub>, y se obtienen los mismos equivalentes de Cl<sub>2</sub>:

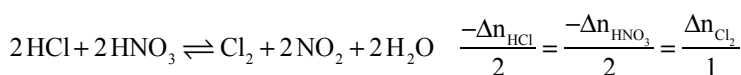
$$N_{\text{eq}(\text{HCl})} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{eq}(\text{HCl})}} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot \text{Pm}(\text{HCl})}{1\text{mol} \cdot \text{Pm}(\text{HCl})} = \frac{n_{\text{HCl}}}{1\text{mol}} = \frac{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,100\text{L}}{1\text{mol}} = 0,05$$

$$N_{\text{eq}(\text{Cl}_2)} = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{Cl}_2)}} = \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot \text{Pm}(\text{Cl}_2)}{\frac{1}{2}\text{mol} \cdot \text{Pm}(\text{Cl}_2)} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{\frac{1}{2}\text{mol}} = N_{\text{eq}(\text{HCl})} = 0,05$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 0,025\text{mol} \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{p} = \frac{0,025\text{mol} \times 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 290\text{K}}{720\text{mmHg} \times \frac{1\text{atm}}{760\text{mmHg}}} = 0,627\text{L}$$

$$N_{\text{eq}(\text{HCl})} = 0,05 = N_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)}} = \frac{n_{\text{HNO}_3} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)}{1\text{mol} \cdot \text{Pm}(\text{HNO}_3)} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{1\text{mol}} \Rightarrow n_{\text{HNO}_3} = 0,05\text{mol}$$

Se puede hacer por estequiometría:



$$\Delta n_{\text{Cl}_2} = \frac{-\Delta n_{\text{HCl}}}{2} = \frac{[\text{HCl}] \cdot V}{2} = \frac{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,100\text{L}}{2} = 0,025\text{mol Cl}_2$$

$$-\Delta n_{\text{HNO}_3} = -\Delta n_{\text{HCl}} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,100\text{L} = 0,05\text{mol HNO}_3$$

## Preguntas teóricas de Electroquímica

1.- Sabiendo que :  $\text{Zn}(\text{s})/\text{Zn}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{H}^+(1\text{M})/\text{H}_2(1\text{atm})/\text{Pt}(\text{s})$  E°pila = 0'76 V;

$\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(1\text{M})/\text{Cu(s)}$   $E^\circ_{\text{pila}} = 1,10 \text{ V}$ . Calcule los siguientes potenciales estándar de reducción: **a)**  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ . **b)**  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ .

**2.-** Se construye una pila, en condiciones estándar, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio. **a)** Indique razonadamente cuál es el cátodo y cuál el ánodo. **b)** Calcule la f.e.m de la pila. Datos: Potenciales estándar de reducción:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ ;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,65 \text{ V}$ .

**3.-** Se hace pasar una corriente de  $0,5 \text{ A}$  a través de un litro de disolución de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ M}$  durante 2 horas. Calcule: **a)** La masa de plata que se deposita en el cátodo. **b)** La concentración de ion plata que queda en la disolución, una vez finalizada la electrólisis. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Ag} = 108$ .

**4.-** Dados los potenciales normales de reducción  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ . **a)** Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se puede formar. **b)** Calcule la fuerza electromotriz de la misma. **c)** Indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.

**5.-** Para cada una de las siguientes electrólisis, calcule: **a)** La masa de cinc metálico depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de  $\text{Zn}^{2+}$  una corriente de  $1,87$  amperios durante  $42,5$  minutos. **b)** El tiempo necesario para que se depositen  $0,58 \text{ g}$  de plata tras pasar por una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  una corriente de  $1,84$  amperios. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Zn} = 65,4$ ;  $\text{Ag} = 108$ .

**6.-** A partir de los valores de potenciales normales de reducción siguientes:  $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ ;  $(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$ ;  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ , indique, razonando la respuesta: **a)** Si el cloro puede reaccionar con iones  $\text{Fe}^{2+}$  y transformarlos en  $\text{Fe}^{3+}$ . **b)** Si el yodo puede reaccionar con iones  $\text{Fe}^{2+}$  y transformarlos en  $\text{Fe}^{3+}$ .

**7.-** Dos cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$ , la primera, y una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la segunda. Al pasar cierta cantidad de electricidad por las dos cubas se han obtenido, en la primera,  $0,090 \text{ g}$  de plata. Calcule: **a)** La carga eléctrica que pasa por las cubas. **b)** El volumen de  $\text{H}_2$ , medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba. Datos:  $F = 96500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Ag} = 108$ ;  $\text{H} = 1$ .

**8.-** Al realizar la electrólisis de  $\text{ZnCl}_2$  fundido, haciendo pasar durante cierto tiempo una corriente de  $3 \text{ A}$  a través de una celda electrolítica, se depositan  $24,5 \text{ g}$  de cinc metálico en el cátodo. Calcule: **a)** El tiempo que ha durado la electrólisis. **b)** El volumen de cloro liberado en el ánodo, medido en condiciones normales. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Zn} = 65,4$ .

**9.-** Una pila electroquímica se representa por:  $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Sn}^{2+}(1\text{M}) \mid \text{Sn}$ . **a)** Dibuje un esquema de la misma indicando el electrodo que hace de ánodo y el que hace de cátodo. **b)** Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila. **c)** Indique el sentido del movimiento de los electrones por el circuito exterior.

**10.-** La notación de una pila electroquímica es:  $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Ag}^+(1\text{M}) \mid \text{Ag}$ . **a)** Calcule el potencial estándar de la pila. **b)** Escriba y ajuste la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila. **c)** Indique la polaridad de los electrodos. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$

**11.-** Se dispone de una pila con dos electrodos de  $\text{Cu}$  y  $\text{Ag}$  sumergidos en una disolución  $1 \text{ M}$  de sus respectivos iones,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ . Conteste sobre la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: **a)** El electrodo de plata es el cátodo y el de cobre el ánodo. **b)** El potencial de la pila es  $0,46 \text{ V}$ . **c)** En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ .

**12.- a)** ¿Tiene el  $\text{Zn}^{2+}$  capacidad para oxidar el  $\text{Br}^-$  a  $\text{Br}_2$  en condiciones estándar? Razone la respuesta. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$ . **b)** Escriba, según el convenio establecido, la

notación simbólica de la pila que se puede formar con los siguientes electrodos:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ( $E^\circ = -0,76$  V);  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E^\circ = 0,34$  V).

**13.-** Razone si los enunciados siguientes, relativos a una reacción redox, son verdaderos o falsos: **a)** Un elemento se reduce cuando pierde electrones. **b)** Una especie química se oxida al mismo tiempo que otra se reduce. **c)** En una pila, la oxidación tiene lugar en el electrodo negativo.

**14.-** La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$ . **a)** Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en su forma iónica. **b)** Calcule el volumen de  $\text{CO}_2$ , medido a 700 mm de Hg y 30 °C que se obtendrá cuando reaccionan 25,8 mL de una disolución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,02 M con exceso de ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Dato:  $R = 0,082$  atm·L/mol·K.

**15.-** Se realiza la electrolisis completa de 2 litros de una disolución de  $\text{AgNO}_3$  durante 12 minutos, obteniéndose 1,5 g de plata en el cátodo. **a)** ¿Qué intensidad de corriente ha pasado a través de la cuba electrolítica? **b)** Calcule la molaridad de la disolución inicial de  $\text{AgNO}_3$ . Datos:  $F = 96.500$  C. Masas atómicas:  $\text{Ag} = 108$ ;  $\text{N} = 14$ ;  $\text{O} = 16$ .

**16.-** Cuando se introduce una lámina de aluminio en una disolución de nitrato de cobre (II), se deposita cobre sobre la lámina de aluminio y aparecen iones  $\text{Al}^{3+}$  en la disolución. **a)** Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar. **b)** Escriba la reacción redox global indicando el agente oxidante y el reductor. **c)** ¿Por qué la reacción es espontánea?. Datos:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$  V;  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66$  V.

**17.-** Cuando el  $\text{I}_2$  reacciona con gas hidrógeno, se transforma en yoduro de hidrógeno: **a)** Escriba el proceso que tiene lugar, estableciendo las correspondientes semirreacciones redox. **b)** Identifique, razonando la respuesta, la especie oxidante y la especie reductora. **c)** ¿Cuántos electrones se transfieren para obtener un mol de yoduro de hidrógeno según el proceso redox indicado? Razone la respuesta.

**18.-** Se hace pasar una corriente eléctrica de 5 amperios durante 2,5 horas a través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$ . Calcule: **a)** La masa de cobre metálico depositado en el cátodo. **b)** El volumen de  $\text{Cl}_2$  medido en condiciones normales que se genera en el ánodo. Datos:  $F = 96.500$  C. Masa atómica:  $\text{Cu} = 63,5$ .

**19.-** Se dispone de una pila formada por un electrodo de cinc y otro de plata sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ . Razone la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: **a)** La plata es el cátodo y el cinc el ánodo. **b)** El potencial de la pila es 0,04 V. **c)** En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$  V;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$  V.

**20.- a)** El proceso global de una reacción redox es:  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción de este proceso, indicando el agente oxidante y el agente reductor. **b)** El potencial de reducción estándar del  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  es  $-2,34$  V. Razone cuál será el electrodo que actúa como ánodo y cuál como cátodo cuando se construye una pila con el electrodo de magnesio y un electrodo normal de hidrógeno.

**21.-** Una corriente de 6 amperios pasa a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico durante 2 horas. Calcule: **a)** La masa de oxígeno liberado. **b)** El volumen de hidrógeno que se obtendrá, medido a 27°C y 740 mm de Hg. Datos:  $R = 0,082$  atm·L/(mol·K);  $F = 96.500$  C. Masa atómica:  $\text{O} = 16$ .

**22.-** Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80$  V y  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25$  V: **a)** ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir? **b)** Escriba la notación de esa pila y las reacciones que tienen lugar.

**23.-** El ácido nítrico reacciona con el cobre generando nitrato de cobre (II), monóxido de nitrógeno (NO) y agua. **a)** Escriba la ecuación iónica del proceso. **b)** Asigne los números de oxidación y explique qué sustancia se oxida y cuál se reduce. **c)** Determine la ecuación molecular y ajústela mediante el método del ion-electrón.

**24.- a)** Calcule el tiempo necesario para que una corriente de 6 amperios deposite 190'50 g de cobre de una disolución de  $\text{CuSO}_4$ . **b)** ¿Cuántos moles de electrones intervienen? Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Cu} = 63'5$ .

**25.-** Se realiza la electrodeposición completa de la plata que hay en 2 L de una disolución de  $\text{AgNO}_3$ . Si fue necesaria una corriente de 1'86 amperios durante 12 minutos, calcule: a) La molaridad de la disolución de  $\text{AgNO}_3$ . b) Los gramos de plata depositados en el cátodo. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Ag} = 108$ .

**26.-** Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1'36 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$ : a) Escriba la reacción global de la pila que se podría construir. b) Indique cuál es el cátodo y cuál el ánodo. c) ¿Cuál es la fuerza electromotriz de la pila, en condiciones estándar?

**27.-** Por dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de nitrato de plata y sulfato de cobre (II), respectivamente, pasa la misma cantidad de corriente. Calcule: a) Los gramos de cobre depositados en la segunda cuba, si en la primera se han depositado 10 g de plata. b) El tiempo que dura el proceso si la corriente que circula es de 5 amperios. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Cu} = 63'5$ ;  $\text{Ag} = 108$ .

**28.-** Se dispone de una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  1 M. a) Si se sumerge un alambre de cobre, ¿se oxidará? Justifique la respuesta. b) Si el alambre fuese de oro, ¿se oxidaría? Justifique la respuesta. c) Si se produce reacción, escriba y ajuste la ecuación correspondiente. Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1'50 \text{ V}$

**29.-** En la tabla siguiente se indican los potenciales estándar de distintos pares en disolución acuosa  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0'44 \text{ V}$ ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0'34 \text{ V}$ ;  $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0'80 \text{ V}$ ;  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = 0'14 \text{ V}$ ;  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2'34 \text{ V}$ . **a)** De estas especies, razone: ¿Cuál es la más oxidante? ¿Cuál es la más reductora? **b)** Si se introduce una barra de plomo en una disolución acuosa de cada una de las siguientes sales:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{MgCl}_2$ , ¿en qué casos se depositará una capa de otro metal sobre la barra de plomo? Justifique la respuesta.

**30.-** Dados los valores de potencial de reducción estándar de los sistemas:  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1'36 \text{ V}$ ;  $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1'07 \text{ V}$  y  $(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0'54 \text{ V}$ . Indique razonadamente: **a)** ¿Cuál es la especie química más oxidante entre las mencionadas anteriormente? **b)** ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion yoduro? **c)** ¿Es espontánea la reacción entre el yodo y el ion bromuro?

**31.-** Se construye una pila conectando dos electrodos formados introduciendo una varilla de cobre en una disolución 1'0 M de  $\text{Cu}^{2+}$  y otra varilla de aluminio en una disolución de  $\text{Al}^{3+}$  1'0 M. **a)** Escriba las semirreacciones que se producen en cada electrodo, indicando razonadamente cuál será el cátodo y cuál el ánodo. **b)** Escriba la notación de la pila y calcule el potencial electroquímico de la misma, en condiciones estándar. Datos:  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1'67 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'35 \text{ V}$ .

**32.-** Calcule: **a)** Los gramos de cinc depositados en el cátodo al pasar una corriente de 1'87 amperios durante 42'5 minutos por una disolución acuosa de  $\text{Zn}^{2+}$ . **b)** El tiempo necesario para producir 2'79 g de  $\text{I}_2$  en el ánodo al pasar una corriente de 1'75 amperios por una disolución acuosa de KI. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Zn} = 65'4$ ;  $\text{I} = 127$ .

**33.-** En el cátodo de una cuba electrolítica se reduce la especie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , en medio ácido. Calcule: **a)** ¿Cuántos moles de electrones deben llegar al cátodo para reducir un mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ? **b)** Para reducir toda la especie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  presente en 20 mL de disolución, se requiere una corriente

eléctrica de 2'2 amperios durante 15 minutos. Calcule la carga que se consume, expresada en Faraday, y deduzca cuál será la concentración inicial de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ .

**34.-** Una corriente de 8A atraviesa durante dos horas dos celdas electrolíticas conectadas en serie que contienen sulfato de aluminio la primera y un sulfato de cobre la segunda. **a)** Calcule la cantidad de aluminio depositada en la primera celda. **b)** Sabiendo que en la segunda celda se han depositado 18'95 g de cobre, calcule el estado de oxidación en que se encontraba el cobre. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Al} = 27$ ;  $\text{Cu} = 63'5$ .

**35.-** La notación de una pila electroquímica es:  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Ag}^+(1\text{M})/\text{Ag}$ . **a)** Calcule el potencial estándar de la pila. **b)** Escriba y ajuste la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila. **c)** Indique la polaridad de los electrodos. Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0'80\text{V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2'36\text{V}$ .

**36.-** Una celda electrolítica contiene un litro de una disolución de sulfato de cobre (II). Se hace pasar una corriente de 2 A durante dos horas depositándose todo el cobre que había. Calcule: **a)** La cantidad de cobre depositado. **b)** La concentración de la disolución de sulfato de cobre inicial. Datos:  $F = 96.500 \text{ C}$ . Masas atómicas:  $\text{Cu} = 63'5$ .

**37.-** Considerando condiciones estándar a 25 °C, justifique cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles sólo pueden llevarse a cabo por electrólisis: **a)**  $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$ . **b)**  $\text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$ . **c)**  $\text{Fe} + 2 \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cr}^{2+}$ . Datos:  $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0'44 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0'77 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0'77 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0'42\text{V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0'53 \text{ V}$ .