

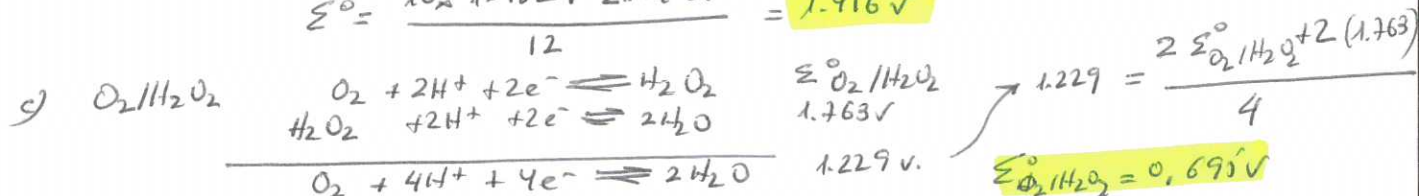
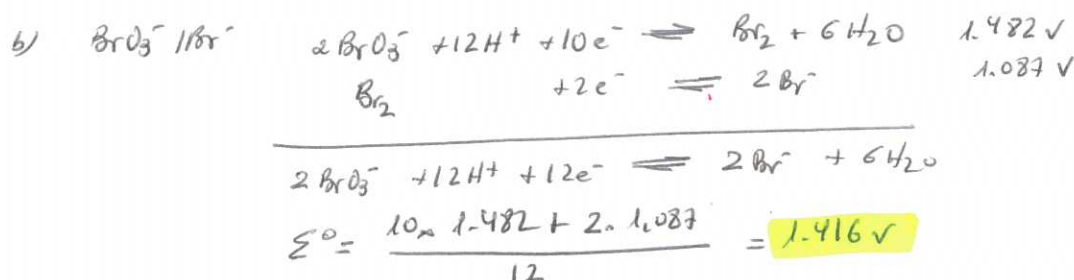
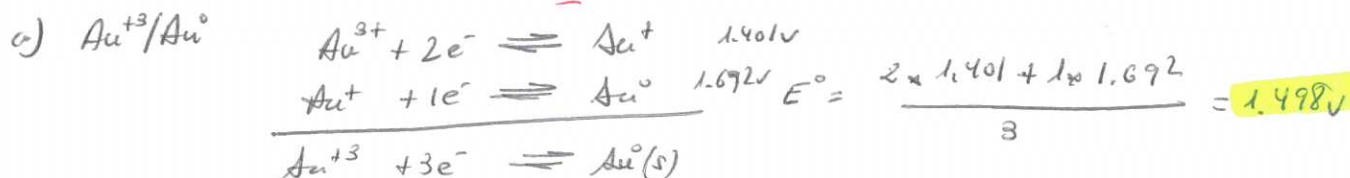
TEMA 18

EQUILIBRIO REDOX y ELECTROQUÍMICA

NOTA: TODAS LAS DISOLUCIONES MANTIENEN SU pH CONSTANTE USANDO DISOLUCIONES TAMPON.

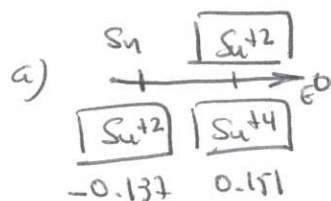
1 Determinar el E^0 de los siguientes procesos:

- a) Au^{3+}/Au^0 b) BrO_3^-/Br^- c) O_2/H_2O_2

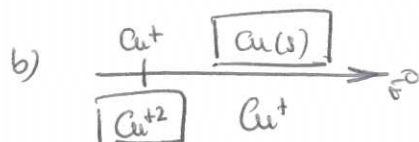


2 Indica cuales de las siguientes mezclas son compatibles:

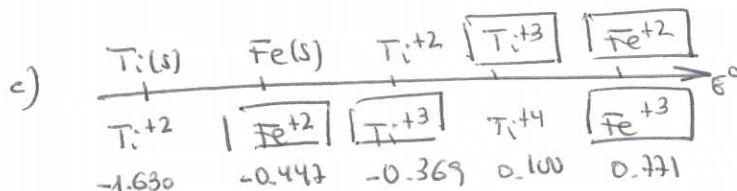
- a) Sn^{2+}/Sn^{4+} b) Cu^0/Cu^{2+} c) $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Ti^{3+}$



Mezcla compatible

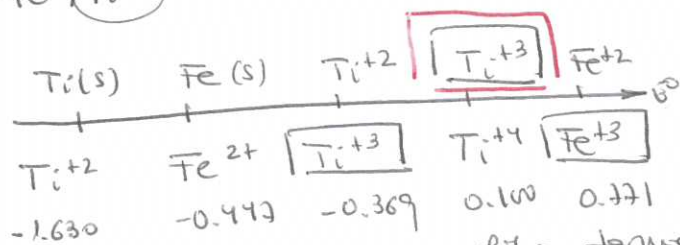
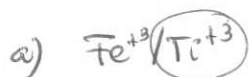
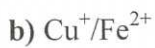
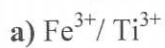


Mezcla compatible



Mezcla incompatible

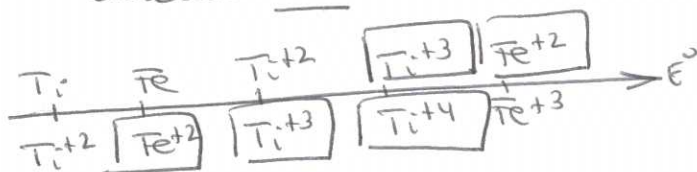
3 Indica las especies que existirán en concentración significativa si se ponen en disolución, las siguientes parejas, considerando que la segunda esta en franco exceso respecto de la primera:



(NO hay equilibrio transmutación)

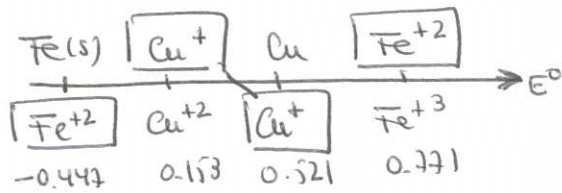


en exceso Ti^{+3}

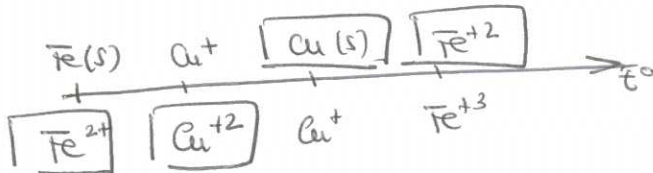


Hay concentraciones significativas de Fe^{+2} , Ti^{+3} , Ti^{+4}

b) $\text{Cu}^+/\text{Fe}^{+2}$

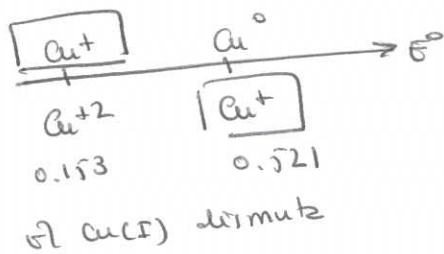
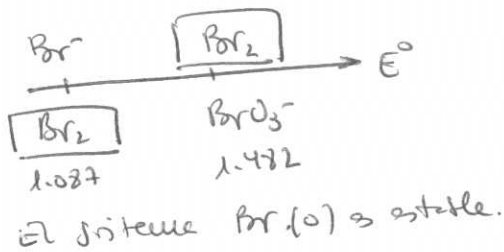
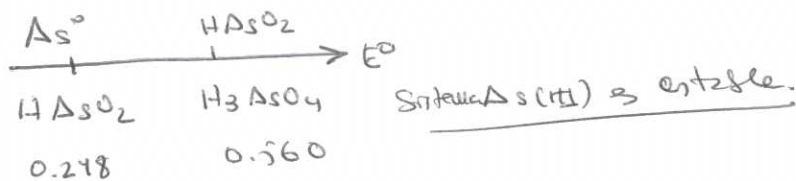


Los iones Cu^+ dismutan



El sistema ahora resultante es termodinámicamente estable.
Hay concentraciones significativas de Fe^{+2} , Cu^{+2} , $\text{Cu}(s)$

4 Revisa los equilibrios redox correspondientes al As, Br y Cu que aparecen en las tablas de constantes y deduce las especies que dismutan.



El Cu^+ NO ES ESTABLE en
Dilución zero.



5. Calcula el potencial de las siguientes disoluciones (considera pH=0):

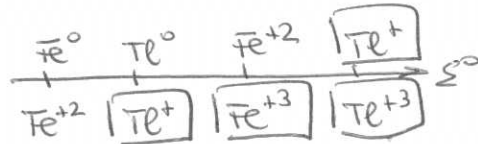
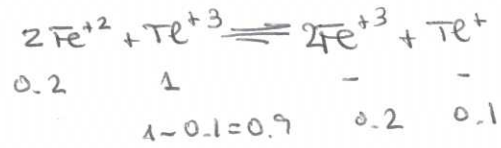
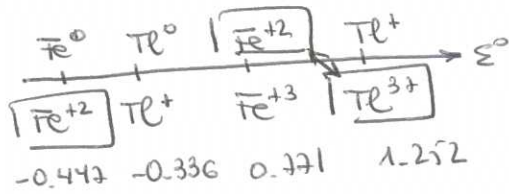
a) 0,2M en Fe^{2+} y 1M en Ti^{3+}
 VO^{2+}

b) 0,1M en Fe^{3+} y 0,2M en

c) 0,01M en Ag^+ , en presencia de Ag^0

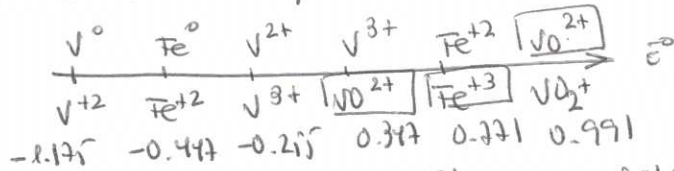
d) 0,02M en I_2 .

a) 0,2M en Fe^{2+} y 1M en Ti^{3+}

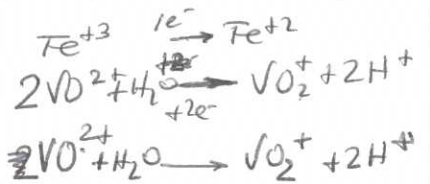


$$\Sigma = 1.252\text{V} - \frac{0.05916\text{V}}{2} \lg \frac{0.1}{0.9} = 1.280\text{V}$$

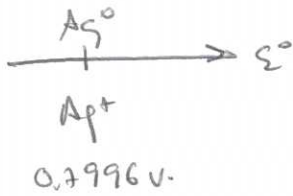
b) 0,1M en Fe^{3+} y 0,2M en VO^{2+}



$$\Sigma = \frac{0.771 + 0.991}{2} - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1 \cdot (0.2)}{1 \cdot (0.1)} = 0.876\text{V}$$

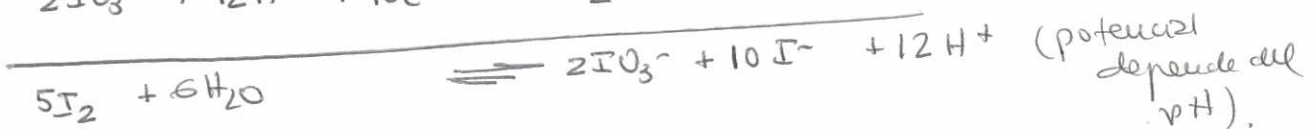
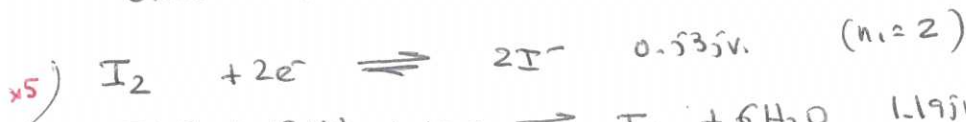
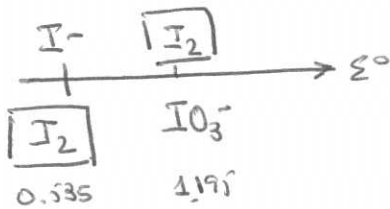


c) 0.017 en As^+ en presence de Ap^+



$$\mathcal{E} = 0.7996V - \frac{0.05916V}{1} \lg \frac{1}{0.01} \begin{array}{l} \text{— reducteur} \\ \text{— oxydante} \end{array} = 0.6813V.$$

d) 0,02M en I_2



MÉTODO TRADICIONAL

per I_2/I^- $\mathcal{E} = 0.535 - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{|I^-|^2}{|I_2|}$

$2\mathcal{E} = 2(0.535) - 0.05916 \lg \frac{|I^-|^2}{|I_2|}$

per I_2/IO_3^- $\mathcal{E} = 1.195 - \frac{0.05916}{10} \lg \frac{|I_2|}{|IO_3^-|^{11} |H^+|^{12}}$

$10\mathcal{E} = 10(1.195) - 0.05916 \lg \frac{|I_2|}{|IO_3^-|^{11} |H^+|^{12}}$

$$12\varepsilon = 2(0.535) + 10(1.195) - 0.05916 \ln \frac{|I^-|^2}{|IO_3^-|^2 |H^+|^{12}}$$

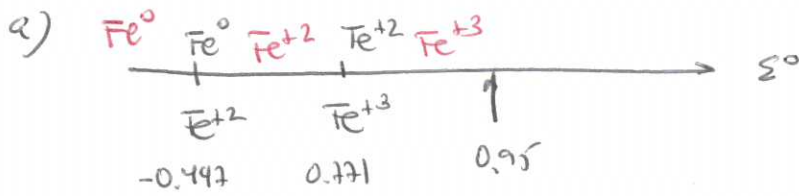
$$\varepsilon = \frac{2(0.535) + 10(1.195)}{12} - \frac{0.05916}{12} \ln \frac{|I^-|^2}{|IO_3^-|^2 |H^+|^{12}}$$

De la relation stœchiométrique $|I^-|/|IO_3^-| = 10/2$.

$$\varepsilon = \frac{2(0.535) + 10(1.195)}{12} - \frac{0.05916}{12} \ln \frac{(10/2)^2}{|H^+|^{12}} = 1.078 \text{ V.}$$

6 a) Para una disolución 0,1M de FeSO_4 y a $E=0,95\text{V}$. Calcular $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{Fe}^{3+}]$.

b) Calcula la concentración total de Fe de una disolución en la que $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, sabiendo que $E=1,2\text{V}$



Predomina Fe^{+3}

$$[\text{Fe}^{+3}] = 0,1\text{M}$$

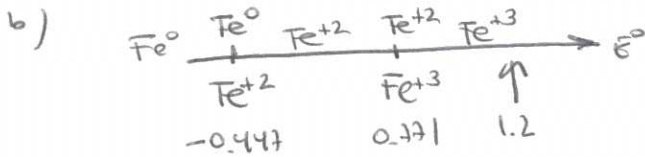
ec. de NERNST:

$$0,95 = 0,771\text{V} - \frac{0,05916}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} = \frac{0,95 - 0,771}{0,05916} = 3,03$$

$$\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = 10^{3,03} = 1061 \rightarrow [\text{Fe}^{+3}] = 1061 [\text{Fe}^{+2}]$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{0,1}{1061} = 9,4 \cdot 10^{-5}\text{M}$$



$$1.2 \text{ V} = 0.771 \text{ V} - \frac{0.05916}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} = \frac{1.2 - 0.771}{0.05916} = 7.21$$

$$\frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} = 10^{7.21} = 1.78 \cdot 10^7$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = 1.78 \cdot 10^7 \cdot 10^{-4} = 1.78 \cdot 10^3 \text{ M} \quad \underline{\text{IMPOSIBLE}}$$

7 ¿Para qué pH el I_2 y el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tienen la misma capacidad oxidante?



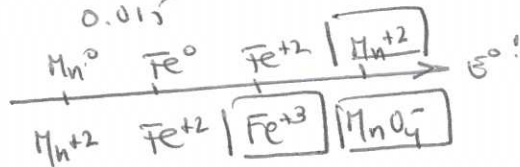
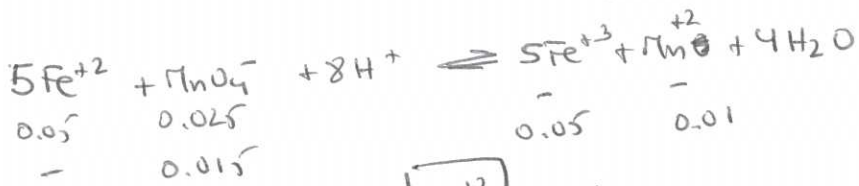
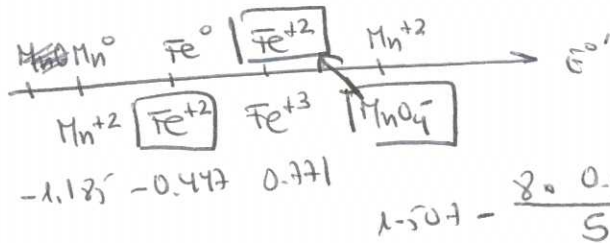
$$0.5355 \text{ V} = 1.232 \text{ V} - \frac{14 \cdot 0.05916 \text{ V}}{6} \text{ pH}$$

$$0.5355 = 1.232 - \frac{0.05916}{6} \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{H}^+]^{14}}$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = 6.0}}$$

8 Una disolución que se encuentra a pH = 3 es 0,025M en KMnO_4 y se hace 0,05M en FeSO_4 . Calcula la $[\text{Fe}^{2+}]$ que queda en dicha disolución (no considerar la formación de la especie MnO_2).

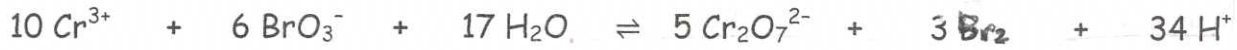
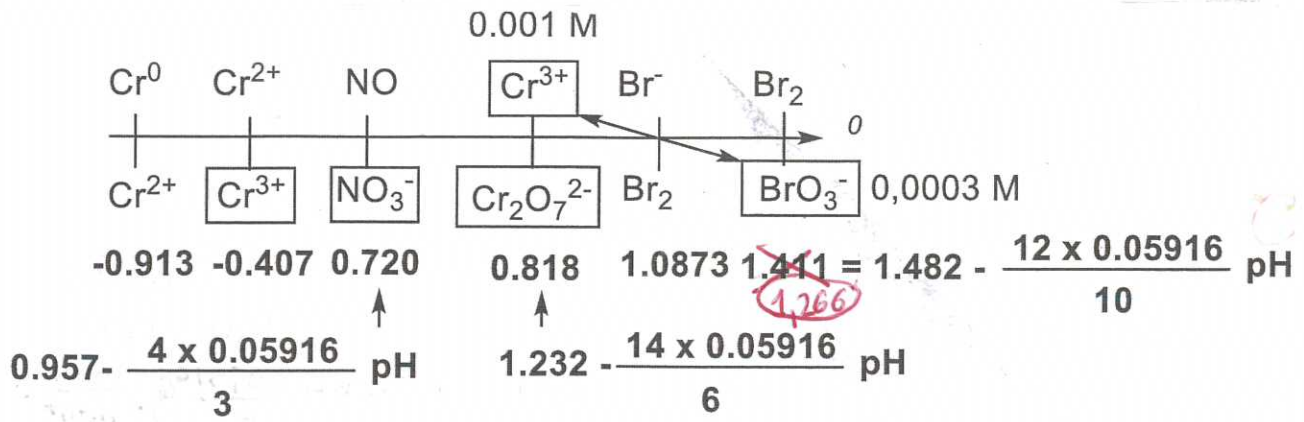
POTENCIAL CONDICIONAL



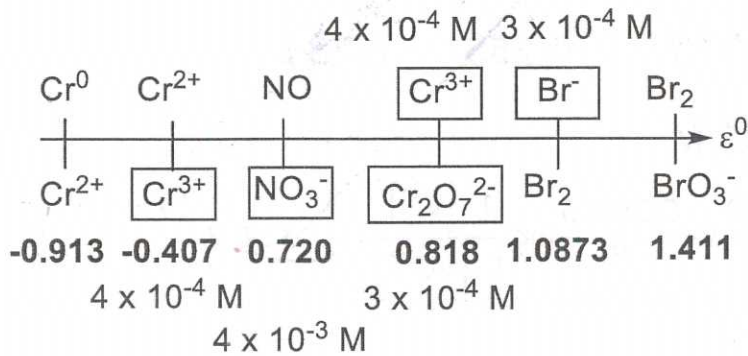
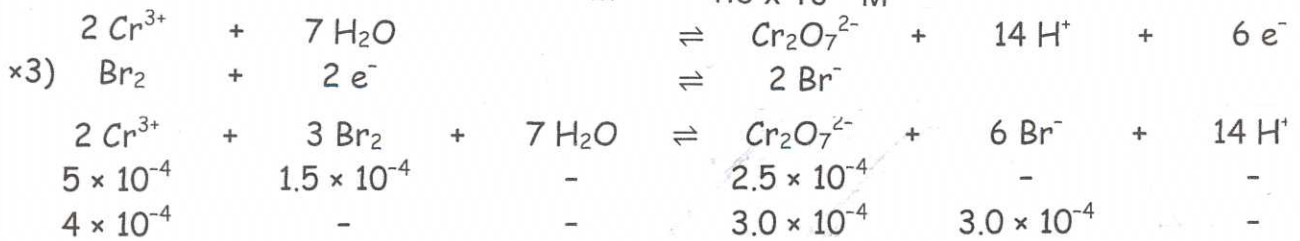
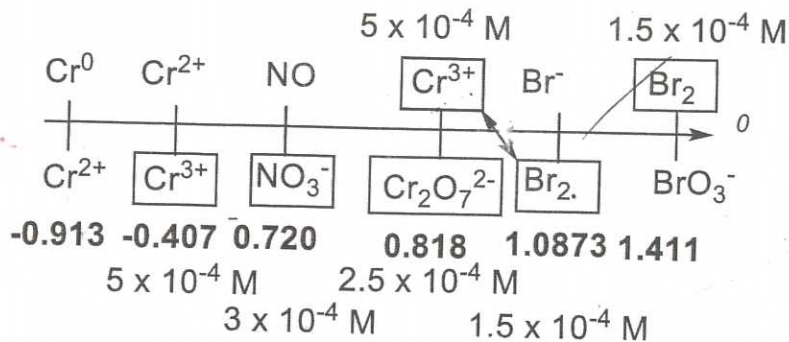
$$E = 1.223 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{0.01}{0.015} = 1.225 \text{ V} = 0.771 \text{ V} - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{0.05}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1.05 \cdot 10^{-9} \text{ M.}$$

9 Una disolución a pH= 3,0 esta constituida por 0,001M de Cr(NO₃)₃ y 0,0003M de NaBrO₃. Calcula el potencial de dicha disolución.



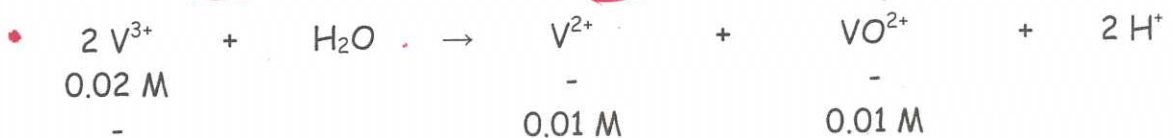
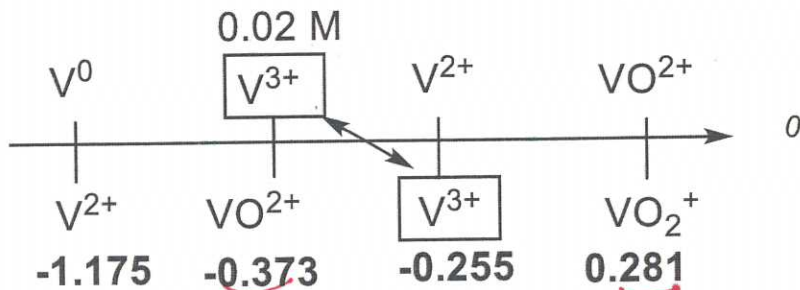
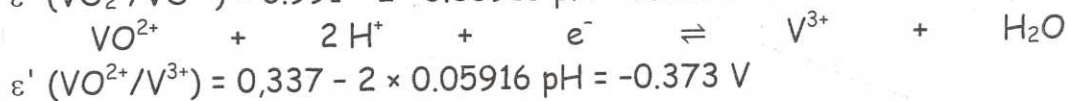
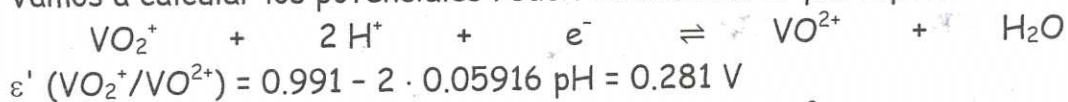
La especie limitante es BrO₃⁻

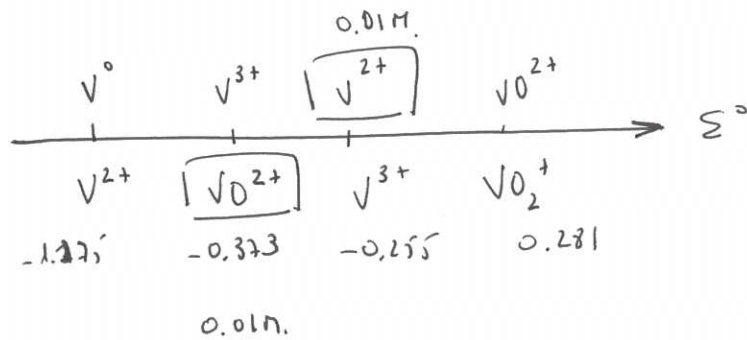


$$\varepsilon = 0.818 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 0.850 \text{ V}$$

10 Calcular el potencial de una disolución 0,02M de V^{3+} a pH 6,0

Vamos a calcular los potenciales redox condicionales que implican el V:





$$E = \frac{-0.373 + (-0.255)}{2} - \frac{0.06}{2} \lg \frac{1 \cdot [V^{2+}]}{1 \cdot [VO^{2+}]} = \underline{\underline{-0.314V}}$$

11. De las siguientes proposiciones acerca de las pilas voltaicas sólo una es correcta.

Indica cuál es y qué está equivocado en las restantes:

- Los electrones se mueven desde el cátodo al ánodo
- Los electrones se mueven a través del puente salino.
- Los electrones salen de la célula por el cátodo o por el ánodo, dependiendo de qué electrodos se utilicen
- La reducción tiene lugar en el cátodo.

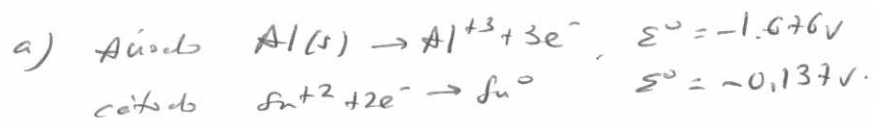
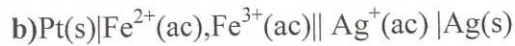
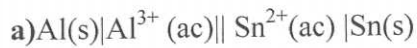
a) F. Los e⁻ siempre circulan del ánodo al cátodo.

b) F. Los e⁻ se mueven a través del circuito eléctrico. A través del puente salino se mueven los iones.

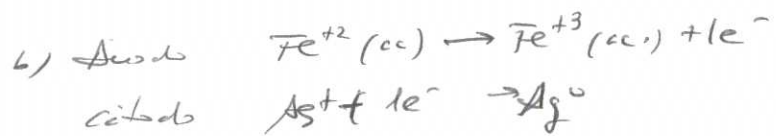
c) F. Los e⁻ salen siempre del ánodo

d) CORRECTO - En el cátodo se produce la reducción y en el ánodo la oxidación.

12. Escribe las reacciones para las células electroquímicas cuyos esquemas se dan a continuación. Utiliza los datos de la tabla 21.1. Calcula E°_{cel} para cada una.



$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cat.}}^\circ - E_{\text{anod.}}^\circ = -0.137 - (-1.676) = 1.539\text{V}$$



$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cat.}}^\circ - E_{\text{anod.}}^\circ = 0.800\text{V} - 0.771\text{V} = 0.029\text{V}$$

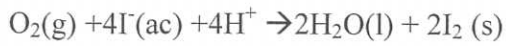
13. Utilizando los datos que se dan a continuación y los de la tabla 21.1, determina las magnitudes que se indican



a) $E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cat.}}^\circ - E_{\text{anod.}}^\circ = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1.445 - 1.358 = 0.087\text{V}$

b) $E_{\text{pila}}^\circ = 0.33\text{V} = E_{\text{cat.}}^\circ - E_{\text{anod.}}^\circ = E_{\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}}^\circ - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ = E_{\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}}^\circ - (-2.356\text{V})$
 $E_{\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}}^\circ = -2.026\text{V}$

14. Determina los valores de ΔG° , E° Y K_{eq} de la siguiente reacción que tiene lugar en una célula voltaica.



$$E_{pila}^\circ = E_{cat}^\circ - E_{anod}^\circ = E_{O_2/H_2O}^\circ - E_{I_2/I^-}^\circ = 1,229 - 0,535 = 0,694V$$

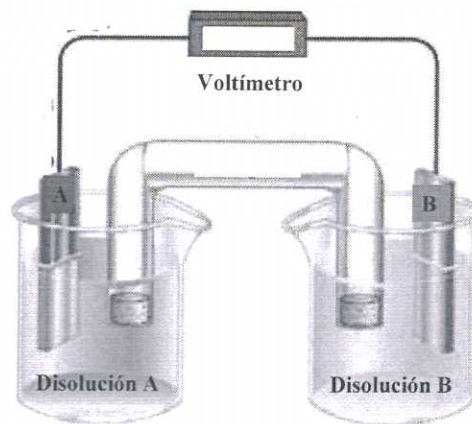
$$\Delta G^\circ = -n E^\circ F = -4 \cdot 0,694V \cdot 96485 C \cdot mol^{-1} = -267880 J/mol = -268 KJ/mol.$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{267880}{8,314 \cdot 298,15}} = \underline{8,6 \cdot 10^{46}}$$

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

15. Indica para cada una de las siguientes combinaciones de electrodos (A y B) y disoluciones:

- La reacción de la célula.
- El sentido del flujo espontáneo de los electrones, de A a B o de B a A.
- El valor de la lectura del voltímetro.



A	Disolución A	B	Disolución B
Cu	1,0M Cu ²⁺	Fe	1,0M Fe ²⁺
Pt	1,0 M Sn ²⁺ / 1,0M Sn ⁴⁺	Ag	1,0M Ag ⁺
Zn	0,1M Zn ²⁺	Fe	1,0x10 ⁻³ M Fe ²⁺

1)

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,340 \text{ V}$$

$$\varepsilon_B = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V}$$

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{1,0} = 0,340 \text{ V}$$

$$\varepsilon_B = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{1,0} = -0,44 \text{ V}$$

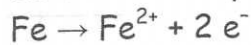
El cátodo y el ánodo son aquellos que permiten que $\varepsilon_{\text{pila}} > 0$

$$\varepsilon_{\text{pila}} = \varepsilon_{\text{cátodo}} - \varepsilon_{\text{ánodo}} = 0,340 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) = 0,780 \text{ V}$$

En el cátodo se produce la reducción:



En el ánodo se produce la oxidación:



Por tanto, la reacción es:



De B a A

Hay que destacar que los electrones se mueven siempre en sentido creciente de potencial.

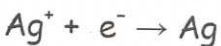
2)

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1,0}{1,0} = 0,154 \text{ V}$$

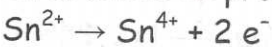
$$\varepsilon_B = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{1,0} = 0,800 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pila}} = \varepsilon_{\text{cátodo}} - \varepsilon_{\text{ánodo}} = 0,800 \text{ V} - 0,154 \text{ V} = 0,646 \text{ V}$$

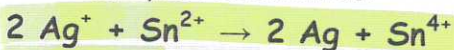
En el cátodo se produce la reducción:



En el ánodo se produce la oxidación:



Por tanto, la reacción es:



De A a B

3)

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,792 \text{ V}$$

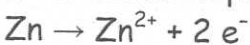
$$\varepsilon_B = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{1 \times 10^{-3}} = -0,5285 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pila}} = \varepsilon_{\text{cátodo}} - \varepsilon_{\text{ánodo}} = -0,5285 \text{ V} - (-0,792 \text{ V}) = 0,264 \text{ V}$$

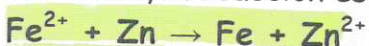
En el cátodo se produce la reducción:



En el ánodo se produce la oxidación:



Por tanto, la reacción es:

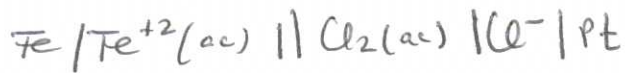
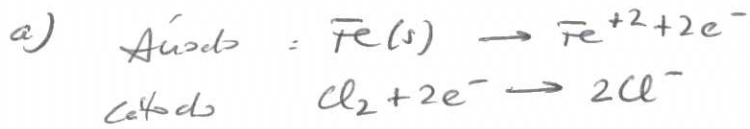


De A a B

16. Haz el esquema de la célula y calcula el valor E°_{cel} para una célula en la que

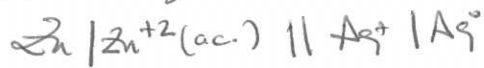
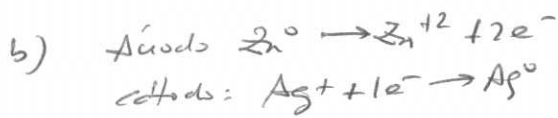
a) El Cl_2 se reduce a $\text{Cl}^{-}(\text{ac})$ y el $\text{Fe}(\text{s})$ se oxida a $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$

b) El $\text{Ag}^{+}(\text{ac})$ es desplazado de la disolución por el $\text{Zn}(\text{s})$



Se escriben los componentes en el orden en que aparecen en la ecuación.

$$\Sigma^{\circ} = 1.358 \text{ V} - (0.447 \text{ V}) = 1.805 \text{ V}$$



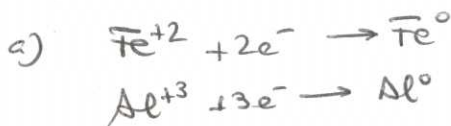
$$\Sigma = 0.7996 \text{ V} - (0.762 \text{ V}) = 1.5616 \text{ V} > 0$$

SE TRATA de una celda GALVÁNICA

17. Utiliza los valores de la tabla 21.1 para calcular E_{cel} de las siguientes células:

a) $\text{Al}(\text{s}) | \text{Al}^{3+} (0,18\text{M}) || \text{Fe}^{2+} (0,85 \text{ M}) | \text{Fe}(\text{s})$

b) $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^{+} (0,34 \text{ M}) || \text{Cl}_2(\text{g}, 0,55\text{atm}) | \text{Cl}^{-} (0,098\text{M}) | \text{Pt}$



El catodo se coloca a la derecha.

$$\Sigma^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = -0.440 \text{ V}$$

$$\Sigma^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^{\circ}} = -1.676 \text{ V}$$

$$\Sigma_{\text{cel}} = \Sigma_{\text{cat}} - \Sigma_{\text{anod}} = \left(\Sigma^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} \cdot \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{0.85} \right) - \left(\Sigma^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^{\circ}} \cdot \frac{0.05916}{3} \log \frac{1}{0.18} \right)$$

$$= 1.249 \text{ V}$$

b) Presiones atmosféricas a bares.
 $0.55 \text{ atm} = 0.55 \text{ bares}$

$$\Sigma_{\text{cel}} = \Sigma_{\text{cat}} - \Sigma_{\text{anod}} = \left(\Sigma^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}} \cdot \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.098^2}{0.55} \right) - \left(\Sigma^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}^{\circ}} \cdot \frac{0.05916}{1} \log \frac{1}{0.34} \right)$$

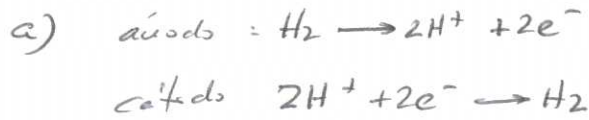
$$= 1.410 - 0.772 \text{ V} = 0.638 \text{ V}$$

18. Se construye una celda de concentración con dos electrodos de hidrógeno, uno inmerso en una disolución de HCl 1,0 M y el otro en una disolución de KOH 0,65 M.

$$pK_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3} = 9,2$$

a) Determina E_{cel}

b) Si se sustituye KOH 0,65 M por NH_3 0,65 M, ¿Cuál es el valor de E_{cel} ?



$$[\text{H}^+]_{\text{cat}} = 1 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{ánodo}} = 10^{-14} / 0,65 = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

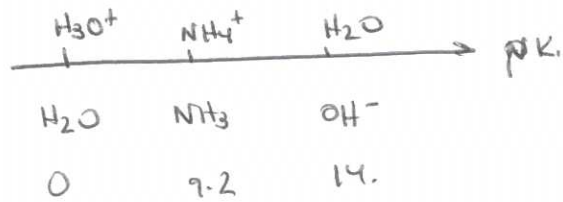
Las concentraciones de H^+ de las dos semiceldas tienden a aproximarse. Por tanto, en la semicelda 1 se produce REDUCCIÓN (cátodo) y en la 2 se produce OXIDACIÓN (ánodo).

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{ánodo}} = \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]_{\text{cat}}^2} \right) -$$

$$- \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]_{\text{ánodo}}^2} \right) =$$

$$= 0,05916 \text{ pH}_{\text{ánodo}} = 0,818 \text{ V}$$

b) NH_3 es un base débil



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9.2 + 14.0 - \log 0.65) = 11.51$$

$$\Sigma \text{ celda} = 0.95916 \text{ pH} = 0.679 \text{ V}$$

19. ¿Cuántos gramos de metal se depositan por electrolisis al pasar durante 75 min una corriente de 2,15 A por disoluciones acuosas que contienen

a) Zn^{2+} ; b) Al^{3+} ; c) Ag^+ ; d) Ni^{2+} .

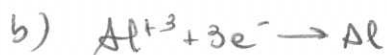
c) Zn^{2+}

$$2,15 \text{ A} \cdot 75 \text{ min} \cdot 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} = 9675,0 \text{ C}$$

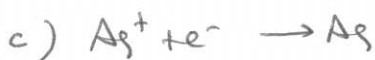
$$\frac{9675 \text{ mol}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 0,10026 \text{ mol} \cdot e^-$$



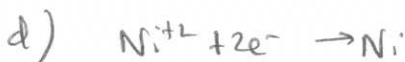
$$0,10026 \text{ mol} \cdot \frac{65,38 \text{ g mol}^{-1}}{2} = 3,273 \text{ g Zn}$$



$$0,10026 \text{ mol} \cdot \frac{26,98 \text{ g mol}^{-1}}{3} = 0,9017 \text{ g}$$



$$0,10026 \text{ mol} \cdot \frac{107,8 \text{ g mol}^{-1}}{1} = 10,81 \text{ g}$$



$$0,10026 \text{ mol} \cdot \frac{58,69 \text{ g mol}^{-1}}{2} = 2,952 \text{ g Ni}$$

20. Dada la célula :



a) ¿Cuál será inicialmente su E_{cel} ?

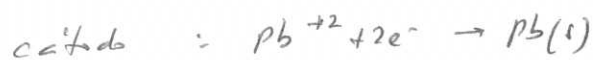
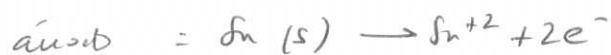
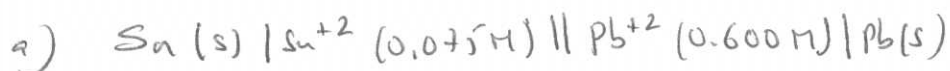
b) Si se permite que la célula evolucione espontáneamente, ¿ E_{cell} aumentará o disminuirá o permanecerá constante con el tiempo?

c) Si varía con el tiempo, ¿Cuál será el valor de E_{cel} cuando $[\text{Pb}^{2+}] = 0,500 \text{ M}$?

d) ¿Cuál será el valor de $[\text{Sn}^{2+}]$ cuando $E_{\text{cel}} = 0,02 \text{ V}$?

e) ¿Cuál es la concentración de los iones cuando $E_{\text{cel}} = 0,000 \text{ V}$?

Supóngase volúmenes iguales de las semiceldas.



$$\begin{aligned} E_{\text{celda}} &= E_{\text{cat}} - E_{\text{anod}} = \left(E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]} \right) - \left(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) \\ &= 0,11 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,038 \text{ V} \end{aligned}$$

$$b) \quad \epsilon_{\text{celda}} = 0,011 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

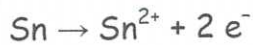
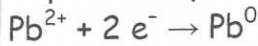
Al funcionar la pila,

$[\text{Pb}^{2+}]$ disminuye

$[\text{Sn}^{2+}]$ aumenta

El logaritmo ~~disminuye~~ ^{aumenta} $\rightarrow \epsilon_{\text{celda}}$ disminuye

c) Suponemos que las semiceldas tienen volúmenes iguales.



$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,500 \text{ M}$$

La concentración del Pb^{2+} ha disminuido en $0,600 \text{ M} - 0,500 \text{ M} = 0,100 \text{ M}$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 0,075 \text{ M} + 0,100 \text{ M} = 0,175 \text{ M}$$

$$\epsilon_{\text{celda}} = 0,011 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,024 \text{ V}$$

d) Seguimos con la suposición de volúmenes iguales para las semiceldas.

$$\epsilon_{\text{celda}} = 0,02 \text{ V} = 0,011 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,075+x}{0,600-x}$$

$$\frac{0,075+x}{0,600-x} = 0,496$$

$$2,354 (0,600 - x) = 0,075 + x$$

$$x = 0,149 \text{ M}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 0,075 \text{ M} + 0,149 \text{ M} = 0,224 \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,600 \text{ M} - 0,149 \text{ M} = 0,451 \text{ M}$$

e) Supóngase volúmenes iguales de las semiceldas.

$$\epsilon_{\text{celda}} = 0,000 \text{ V} = 0,011 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,075+x}{0,600-x}$$

$$-0,011 = - \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,075+x}{0,600-x}$$

$$0,372 = \log \frac{0,075+x}{0,600-x}$$

$$2,354 = \frac{0,075+x}{0,600-x}$$

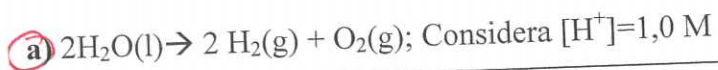
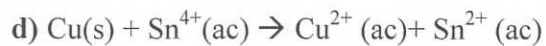
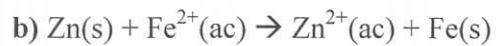
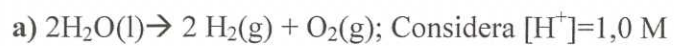
$$2,354(0,600-x) = 0,075+x$$

$$x = 0,399 \text{ M}$$

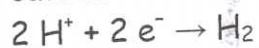
$$[\text{Sn}^{2+}] = 0,075 \text{ M} + 0,399 \text{ M} = 0,474 \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,600 \text{ M} - 0,399 \text{ M} = 0,201 \text{ M}$$

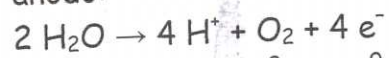
21. ¿Cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles pueden llevarse a cabo sólo por electrolisis, suponiendo que todos los productos y reactivos están en sus estados estándar? Para las reacciones que requieran electrolisis indica cuál es el voltaje mínimo requerido.



cátodo:

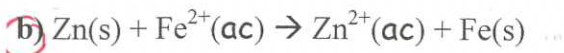


ánodo:

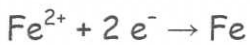


$$\varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varepsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,000 \text{ V} - 1,229 \text{ V} = -1,229 \text{ V}$$

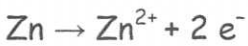
No es espontánea en ese sentido → Reacción electrolítica. Se necesitan al menos 1,229 V



cátodo:

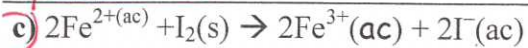


ánodo:

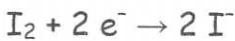


$$\epsilon_{\text{cátodo}}^0 - \epsilon_{\text{ánodo}}^0 = \epsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \epsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,440 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 0,323 \text{ V}$$

Es espontánea.



cátodo:

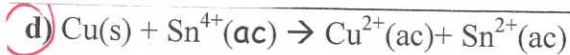


ánodo:

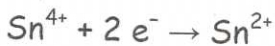


$$\epsilon_{\text{cátodo}}^0 - \epsilon_{\text{ánodo}}^0 = \epsilon_{I_2/I^{-}}^0 - \epsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,535 \text{ V} - 0,771 \text{ V} = -0,236 \text{ V}$$

No es espontánea en ese sentido \rightarrow Reacción electrolítica. Se necesitan al menos 0,236 V.



cátodo:



ánodo: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

$$\epsilon_{\text{cat}} - \epsilon_{\text{anod}} = \epsilon_{\text{celda}} =$$

$$= \epsilon_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 - \epsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,154 - 0,340 =$$

$$= -0,186 \text{ V} \text{ Reacc. electrolítica (NO espontánea).}$$

TABLA 21.1 Potenciales estándar de electrodo (reducción) a 25 °C

Semirreacción de reducción	E° , V
Medio ácido	
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2,866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2,01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1,763
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1,51
$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1,455
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1,33
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1,229
$2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$	+1,20
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1,065
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0,956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,695
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0,535
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,340
$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l) + SO_2(g)$	+0,17
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,14
$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0,125
$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0,137
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0,440
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0,763
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1,676
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2,356
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2,713
$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2,84
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2,924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3,040
Medio básico	
$O_3(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + 2 OH^-(aq)$	+1,246
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0,890
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0,401
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,828

SOLUCIONES

- 1 a) 1,498 V b) 1,416 V c) 0,695 V
- 2 Son compatibles a y b.
- 3 Además de la sustancia que se añade en exceso, quedarían las siguientes:
a) Fe^{2+} y Ti^{4+} b) Cu^0 y Cu^{2+}
- 4 Dismuta Cu(I)
- 5 a) 1,28V b) 0,88V c) 0,68V d) 1,08V
- 6 $p[\text{Fe}^{3+}] = 1$; $p[\text{Fe}^{2+}] = 4$. El otro caso es imposible.
- 7 $\text{pH} = 6$
- 8 ($E=1,22$) $p[\text{Fe}^{2+}] = 8,98$
- 9 $E=0,978\text{V}$
- 10 $-0,314\text{V}$.
11. Sólo d es correcta.
12. a) 1,539V; b) 0,029V
13. a) 0,097V; b) -2,026V
14. $\Delta G^\circ = -268\text{kJ/mol}$, $E^\circ = 0,694\text{ V}$, $K_{\text{eq}} = 8,6 \times 10^{46}$
15. a) 0,780V; de B a A; b) 0,646V; de A a B; c) 0,264V; de A a B
16. a) 1,798V; b) 1,563V
17. a) 1,249V; b) 0,638V
18. a) 0,817V; b) 0,679 V
19. a) 3,273 g; b) 0,9017 g; c) 10,81 g; d) 2,852 g
20. a) 0,039V; b) disminuye; c) 0,025V; d) 0,237M;
e) $[\text{Sn}^{2+}] = 0,485\text{M}$ y $[\text{Pb}^{2+}] = 0,190\text{M}$
21. a) Electrolisis, al menos 1,229V; b) espontáneo; c) Electrolisis, al menos 0,236V;
d) Electrolisis, al menos 0,186V