

POTENCIAIS REDOX

1. Indica razoadamente se a 25 °, son verdadeiras ou falsas as afirmacións seguintes: a) O ácido sulfúrico diluído reacciona co cobre e despréndese hidróxeno. Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$. b) O sodio é moi redutor. e o flúor un poderoso oxidante. Datos: $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = +2,87 \text{ V}$. (P.A.U. Xuño 06)
2. Utilizando os valores dos potenciais de redución estándar seguintes: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, xustifica cal ou cales das seguintes reaccións produciranse de maneira espontánea: a) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ b) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ (P.A.U. Set. 15)
3. a) O potencial de redución estándar do Au^{3+}/Au é 1,3 V. Indica se a 25 ° o ácido clorhídrico reacciona co ouro. Escribe a reacción que tería lugar. Dato: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ (P.A.U. Xuño 15)
4. a) Xustifica, con axuda das semirreaccións, se o $\text{O}_2(\text{g})$ oxidará ao $\text{Cl}^-(\text{aq})$ a $\text{Cl}_2(\text{g})$ en medio ácido, con formación de auga. Datos: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ (P.A.U. Xuño 16)
5. a) Que sucedería se utilizase unha culler de aluminio para axitar unha disolución de nitrato de ferro(II)? Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,76 \text{ V}$ (P.A.U. Xuño 11)
6. Indica razoadamente se é verdadeira ou falsa a afirmación seguinte: a) En disolución acuosa, a 25 °, os ións Fe^{3+} oxidan aos ións I^- a I_2 mentres se reducen a Fe^{2+} . Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$ (P.A.U. Xuño 13)
7. a) Deduce, a partir dos potenciais de redución estándar se a seguinte reacción: $2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ terá lugar nese sentido ou no inverso. Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ (P.A.U. Set. 13)
8. Indica razoadamente o que sucederá se a unha disolución de FeSO_4 engadímoslle: a) Anacos de cinc. b) Limaduras de cobre. Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ (P.A.U. Xuño 10)
9. Unha disolución acuosa contén ioduro de sodio e cloruro de sodio, NaI e NaCl . Se todas as especies están en condicións estándar e engádese $\text{Br}_2(\text{l})$, razoa: a) Se o bromo oxida os ións $\text{I}^-(\text{aq})$ a $\text{I}_2(\text{s})$ b) Se o bromo oxida aos ións $\text{Cl}^-(\text{aq})$ a $\text{Cl}_2(\text{g})$ Datos $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ (P.A.U. Set. 09)

10. Cos seguintes datos $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$, indica razoadamente: a) As reaccións que se producen nos eléctrodos indicando o ánodo e o cátodo. b) A reacción global e o potencial estándar da pila formada con estes eléctrodos. (P.A.U. Xuño 12)

PILAS

11. Unha pila está formada polos eléctrodos: Al^{3+}/Al ($E^\circ = 1,67 \text{ V}$) e por Au^{3+}/Au ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$). Indica: a) Semirreaccións que teñen lugar en cada eléctrodo. b) Reacción global. c) Forza electromotriz da pila. d) Representación simbólica da pila. (P.A.U. Set. 04)

12. Escribe as reaccións que teñen lugar no ánodo e no cátodo (indicando o tipo de proceso que ocorre) e calcula a forza electromotriz da seguinte pila: $\text{Cd(s)} \mid \text{Cd}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3) \mid \text{Ag(s)}$; Datos: $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$. (P.A.U. Xuño 07)

13. Tendo en conta os potenciais de redución estándar dos pares $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ e razoando as respostas, indica: a) Cal é a forza electromotriz, en condicións estándar, da pila que se podería construír? b) Escribe a notación da pila e as reaccións que teñen lugar. (P.A.U. Set. 11)

LABORATORIO

14. Indica o material e reactivos necesarios e como procedería para construír no laboratorio unha pila con eléctrodos de cinc e cobre. Fai o debuxo correspondente e indica as reaccións que se producen, así como o sentido de circulación dos electróns. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ (P.A.U. Set. 12, Set. 11, Set. 08, Xuño 08)

15. Constrúese unha pila cos elementos Cu^{2+}/Cu e Al^{3+}/Al , dos que os potenciais estándar de redución son $E^\circ = +0,34 \text{ V}$ e $-1,66 \text{ V}$, respectivamente. a) Escribe as reaccións que teñen lugar en cada un dos eléctrodos e a reacción global da pila. b) Fai un esquema desta pila, indicando todos os elementos necesarios para o seu funcionamento. En que sentido circulan os electróns? (P.A.U. Set. 10)

16. Describe a pila ou cela galvánica formada por un eléctrodo de cobre mergullado nunha disolución de sulfato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm^3 ; e un eléctrodo de prata mergullado nunha disolución de nitrato de prata de concentración 1 mol/dm^3 . Indica: a) A reacción que se produce en cada eléctrodo e a reacción total, indicando o cátodo e o ánodo. b) O sentido do fluxo de electróns polo circuíto externo. c) E° da pila. d) A especie que se oxida e a que se reduce, así como os axentes oxidante e redutor. Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,84 \text{ V}$. (P.A.U. Set. 06)

17. A 25 ° e empregando un eléctrodo de prata e outro de cinc, disolucións de Zn^{2+} (de concentración 1,0 mol/dm³) e Ag^+ (de concentración 1,0 mol/dm³) e unha disolución de KNO_3 de concentración 2,0 mol/dm³ como ponte salina, constrúese no laboratorio a seguinte pila: $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$. a) Escribe as semirreaccións que ocorren en cada eléctrodo e a ecuación da reacción iónica global, calculando tamén a forza electromotriz da pila. b) Fai un debuxo-esquema detallado da pila, indica o ánodo e cátodo, e o sentido no que circulan os electróns, así como os ións da ponte salina. Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$.
(P.A.U. Xuño 14, Set. 13, Set. 09)

SOLUCIÓN

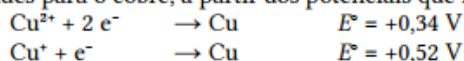
1. a) A relación matemática entre a enerxía libre ΔG de Gibbs e o potencial electroquímico E , é

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

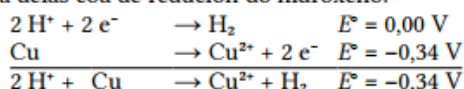
na que n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F é 1 Faraday que corresponde á carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

Se o potencial de redución é negativo, a variación de enerxía libre de Gibbs é positiva e o proceso de redución non será espontáneo.

Existen dúas posibilidades para o cobre, a partir dos potenciais que nos dan



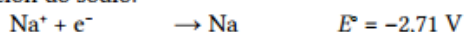
Combinando a primeira delas coa de redución do hidróxeno:



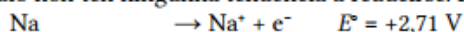
dá un potencial de reacción negativo, polo que o proceso non será espontáneo.

O outro proceso posible tampouco é espontáneo pola mesma razón.

- b) O potencial de redución do sodio:

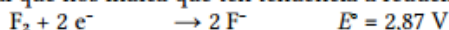


indícanos que o ión sodio non ten ningunha tendencia a reducirse. Escribindo a reacción de oxidación:



que fai ver que a tendencia do sodio metálico é a oxidarse (perder electróns) o que indica que actuará como redutor. Para poder predicir se é «moi» redutor, deberíamos poder comparar o seu potencial cos doutros elementos ou compostos. Se relacionamos o poder redutor, coa tendencia a perder electróns podemos dicir que o sodio, como todos os metais alcalinos son bos redutores.

O flúor ten un potencial que nos indica que ten tendencia a reducirse



polo que actuará como oxidante. Isto está de acordo coa electronegatividade do flúor. Sabemos que o flúor é o elemento máis electronegativo, ou sexa, o que ten máis tendencia a «captar» electróns doutros átomos. Será tamén o oxidante máis forte.

2. A condición para que unha reacción química sexa espontánea é que a variación de enerxía libre de Gibbs sexa negativa. A relación matemática é:

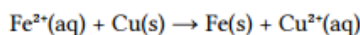
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

ΔG é a variación de enerxía libre de Gibbs, n é o número de electróns intercambiados por cada mol de especie reducida ou oxidada, F (1 Faraday) é a carga dun mol de electróns e E é o potencial electroquímico do proceso.

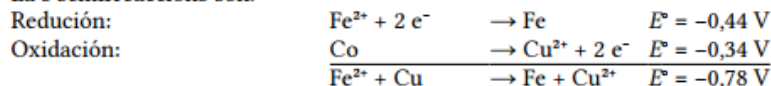
Como ΔG e E son de signos opostos, a condición para que unha reacción sexa espontánea é que

$$E > 0$$

- a) Para a reacción

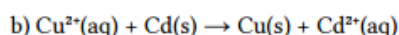


La s semirreaccións son:

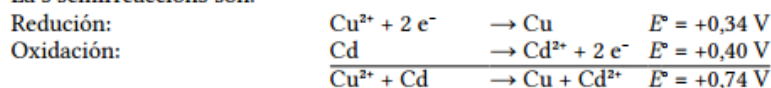


O potencial da reacción global sae negativo, por tanto, o proceso non será espontáneo e non se producirá ningunha reacción entre o ión Fe^{2+} e o Cu .

- b) Para a reacción

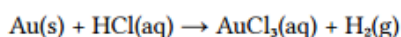


La s semirreaccións son:

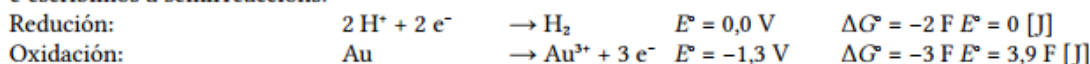


O potencial da reacción global sae positivo, por tanto, o proceso será espontáneo e producirase a reacción entre o ión Cu^{2+} e o Cd .

3. Supoñendo que a reacción que ten lugar é (sen axustar)

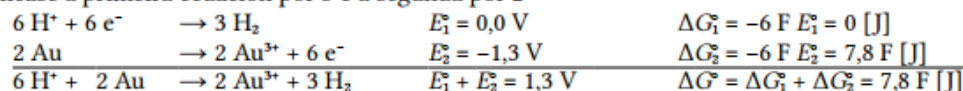


e escribimos a semirreaccións:



Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs.

Multiplicase a primeira ecuación por 3 e a segunda por 2



Como

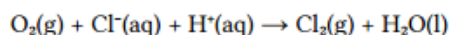
$$\Delta G^\circ = -6 F E^\circ$$

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-6 F} = \frac{7,8 F \text{ [J]}}{-6 F} = -1,3 \text{ V}$$

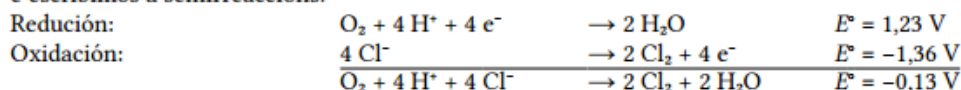
que coincide coa suma dos potenciais das reaccións: $E = E_1^\circ + E_2^\circ$

O potencial da reacción global sae negativo, por tanto, o proceso non será espontáneo e non se producirá ningunha reacción entre o ouro e o ácido clorhídrico.

4. Supoñendo que a reacción que ten lugar é (sen axustar)

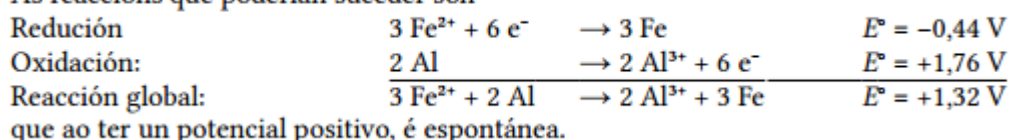


e escribimos a semirreaccións:



O potencial da reacción global sae negativo, por tanto, o proceso non será espontáneo e non se producirá ningunha reacción entre o osíxeno e o ión cloruro.

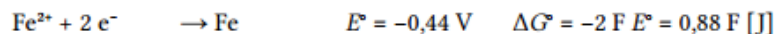
5. As reaccións que poderían suceder son



que ao ter un potencial positivo, é espontánea.

Oxidase o aluminio e redúcese o ión Fe^{2+} ata Fe metálico.

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs. Por exemplo, para a redución do ión ferro(II)

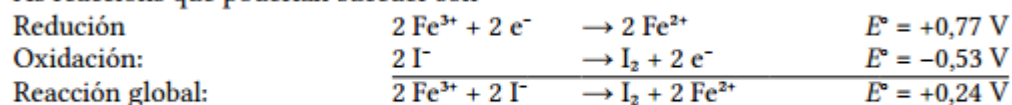


ao multiplicar por 3 queda $3 \text{Fe}^{2+} + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Fe} \quad \Delta G^\circ = 3 \Delta G^\circ = 2,64 F \text{ [J]}$

pero a ecuación $\Delta G = -n F E$, queda agora $\Delta G^\circ = -6 F E^\circ$ (intercámbianse 6 electróns). Despeixando E°

$$E^\circ = \frac{2,64 F \text{ [J]}}{-6 F \text{ [C]}} = -0,44 \text{ V}$$

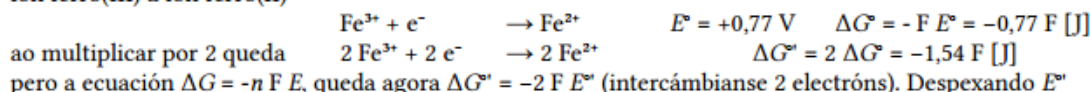
6. As reaccións que poderían suceder son



que ao ter un potencial positivo, é espontánea.

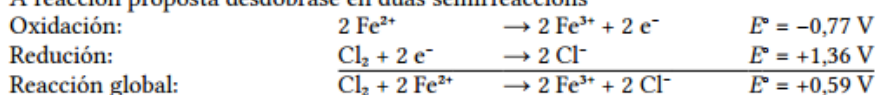
Oxidase o ión ioduro e redúcese o ión Fe^{3+} a ión Fe^{2+} .

Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs. Por exemplo, para a redución do ión ferro(III) a ión ferro(II)



$$E^\circ = \frac{-1,54 F [\text{J}]}{-2 F [\text{C}]} = 0,77 \text{ V}$$

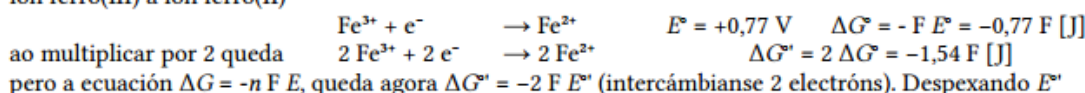
7. A reacción proposta desdóbrase en dúas semirreaccións



que ao ter un potencial positivo, é espontánea.

Oxidase o ión Fe^{2+} a ión Fe^{3+} e o cloro redúcese a ión cloruro.

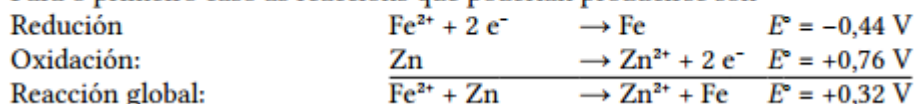
Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs. Por exemplo, para a redución do ión ferro(III) a ión ferro(II)



$$E^\circ = \frac{-1,54 F [\text{J}]}{-2 F [\text{C}]} = 0,77 \text{ V}$$

8. Poderíase reducir o ión Fe^{2+} ata Fe metálico se o potencial da reacción global fose positivo.

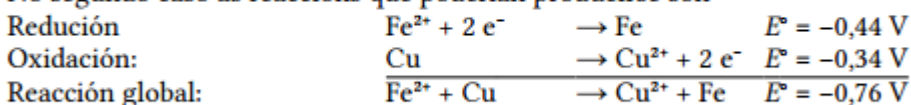
Para o primeiro caso as reaccións que poderían producirse son



que ao ter un potencial positivo, é espontánea.

Neste caso oxidase o cinc e redúcese o ión Fe^{2+} ata Fe metálico.

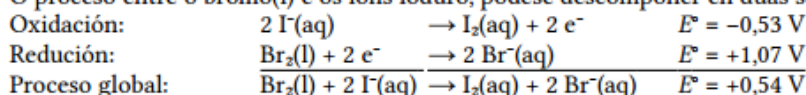
No segundo caso as reaccións que poderían producirse son



que ao ter un potencial negativo, non é espontánea.

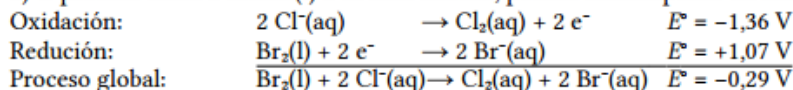
Neste caso non se producirá ningunha reacción.

9. O proceso entre o bromo(l) e os ións ioduro, pódese descompoñer en dúas semirreaccións:

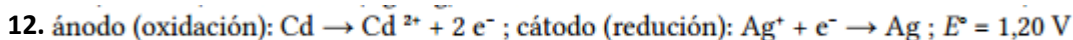
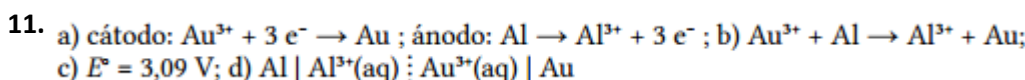
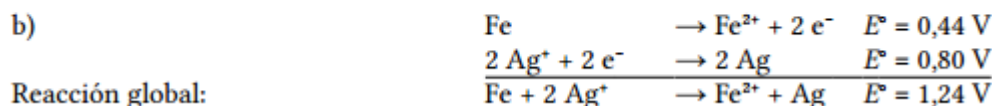
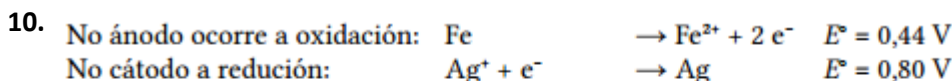


Como o signo do potencial é positivo, o da enerxía libre de Gibbs será negativo e o proceso será espontáneo.

b) O proceso entre o bromo(l) e os ións cloruro, pódese descompoñer en dúas semirreaccións:



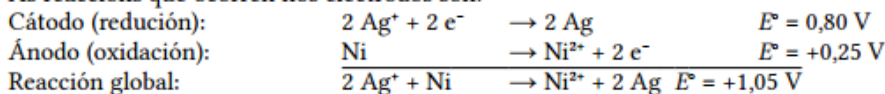
Como o signo do potencial é negativo, o da enerxía libre de Gibbs será positivo e o proceso non será espontáneo, é dicir, o bromo non oxidará aos ións cloruro.



13. A forza electromotriz pódese calcular como a diferenza de potenciais:

$$E^\circ = 0,80 \text{ V} - (-0,25 \text{ V}) = 1,05 \text{ V}$$

As reaccións que ocorren nos eléctrodos son:



que ao ter un potencial positivo, é espontánea.

Oxídase o níquel ata ión níquel(II) e redúcese o ión prata ata prata metálica.

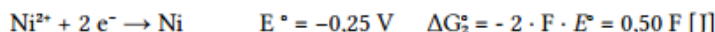
Aínda que para axustar a reacción iónica hai que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, o potencial vale o mesmo, posto que o que cambia é a enerxía libre de Gibbs.

Isto pódese comprobar calculando a enerxía libre de Gibbs para o proceso.

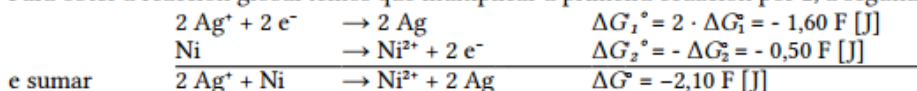
Para a prata



Para o níquel



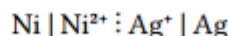
Para obter a reacción global temos que multiplicar a primeira ecuación por 2, a segunda por -1



Na ecuación $\Delta G = -z F E$, agora $z = 2$, porque se intercambian 2 electróns. Despeixando E°

$$E^\circ = \frac{-2,10 F [\text{J}]}{-2 F [\text{C}]} = 1,05 \text{ V}$$

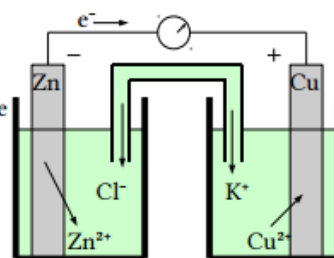
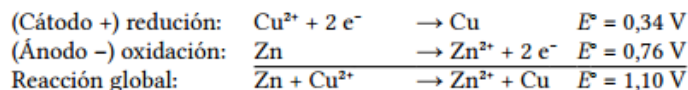
A notación da pila é: ánodo(oxidación) $\parallel$ cátodo(reducción)



14.

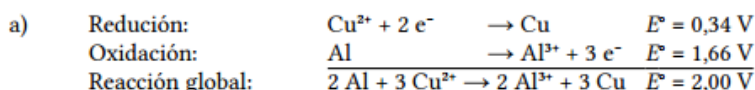
Material: Vasos de precipitados de 100 cm³ (2), tubo en O, cables con pinzas, voltímetro.

Reactivos: láminas de cobre e cinc puídas, disolucións de sulfato de cinc de concentración 1 mol/dm³ e sulfato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro de potasio para a ponte salina.



Os electróns circulan do polo negativo (ánodo Zn) ao polo positivo (cátodo Cu)

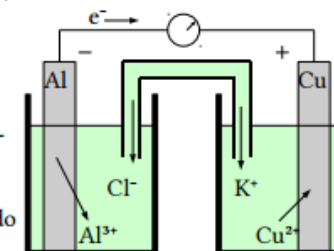
15.



(Cátodo +)
(Ánodo -)

b) Material: Vasos de precipitados de 100 cm³ (2), tubo en O, cables con pinzas, voltímetro.
Reactivos: láminas de cobre e aluminio puídas, disolucións de sulfato de aluminio de concentración 1 mol/dm³ e sulfato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro de potasio para a ponte salina.

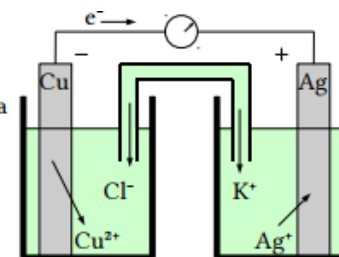
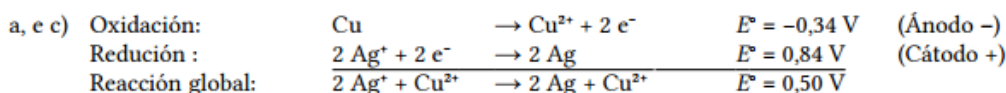
Os electróns circulan do polo negativo (ánodo Al) ao polo positivo (cátodo Cu)



16.

Material: Vasos de precipitados de 100 cm³ (2), tubo en O, cables con pinzas, voltímetro.
Reactivos: láminas de cobre e prata puídas, disolucións de nitrato de prata de concentración 1 mol/dm³ e sulfato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro de potasio para a ponte salina.

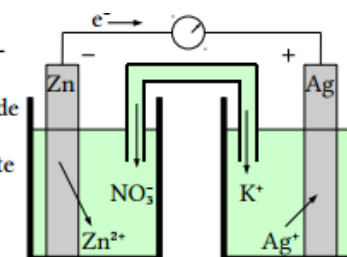
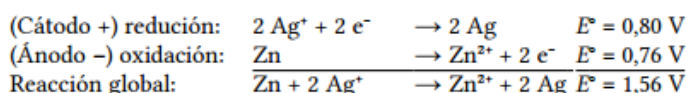
b) Os electróns circulan do ánodo de Cu (-) cara ao cátodo de Ag (+) polo circuíto exterior.



d) Oxídase o cobre (metálico) e redúcese o ión prata Ag⁺.
O axente oxidante é o ión prata Ag⁺ e o axente redutor, o cobre Cu.

17.

Material: Vasos de precipitados de 100 cm³ (2), tubo en O, cables con pinzas, voltímetro.
Reactivos: láminas de prata e cinc puídas, disolucións de sulfato de cinc de concentración 1 mol/dm³ e nitrato de prata de concentración 1 mol/dm³. Disolución de nitrato de potasio de concentración 2 mol/dm³ para a ponte salina.



Os electróns circulan do polo negativo (ánodo Zn) ao polo positivo (cátodo Ag).

Na ponte salina, os catións K⁺ circulan cara á disolución que contén ións prata (para compensar a perda de ións prata que se depositaron) e os anións NO₃⁻ diríxense cara á disolución que contén ións cinc (que están en exceso).