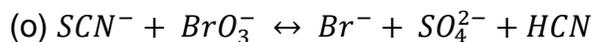
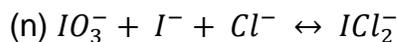
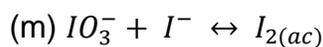
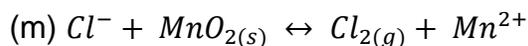
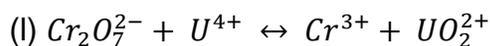
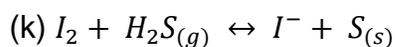
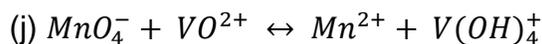
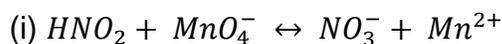
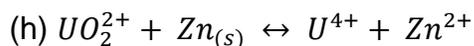
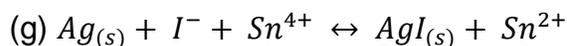
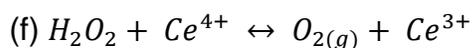
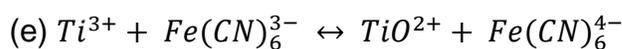
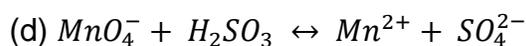
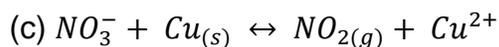
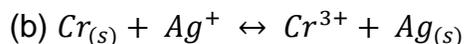
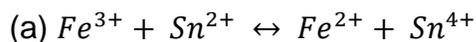


A. González, 2013

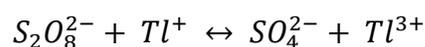
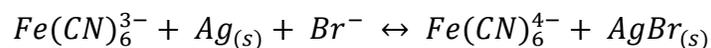
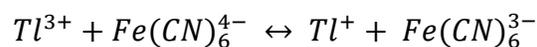
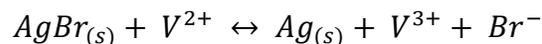
## Ejercicios de la Clase I.

**Contenido: Asignación de número de oxidación, balanceo de reacciones redox, oxidación, reducción, agente oxidante, agente reductor.**

1. Escriba las ecuaciones iónicas netas ajustadas para las siguientes reacciones. Utilice  $H^+$  y/o  $H_2O$  si es necesario para el ajuste.

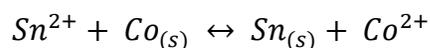
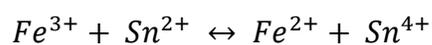
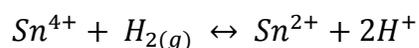


2. Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción:



- Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones ajustadas.
- Expresar cada semirreacción como una reducción.
- Disponga las semirreacciones de b) en orden decreciente de efectividad como aceptores de electrones.

4. Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción:



- Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones ajustadas.
- Expresar cada semirreacción como una reducción.
- Disponga las semirreacciones de b) en orden decreciente de efectividad como aceptores de electrones.

A. González, 2013

## Ejercicios de la Clase II.

**Contenido: Celdas electroquímicas, tipos de celdas, cátodo y ánodo, espontaneidad de las reacciones redox, Ecuación de Nernst, electrodo estándar de hidrógeno.**

Lectura recomendada: Capítulo 18 del Skoog, West, Holler y Crouch (2005), Fundamentos de Química Analítica, 8 edición.

1. Calcule el potencial de un electrodo de cobre sumergido en:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,0440 M ( $R = 0,297$  V)
- NaCl 0,0750 M y saturado con CuCl ( $R = 0,190$  V)
- NaOH 0,040 M y saturado con  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ( $R = 0,152$  V)
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0,025 M y  $\text{NH}_3$  0,128 M.  $\beta_4$  para el  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  es  $5,62 \times 10^{11}$  ( $R = 0,048$  V)
- Una solución en la cual la concentración analítica molar de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  es  $4,00 \times 10^{-3}$  M, que para  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  es  $2,90 \times 10^{-2}$  M ( $Y = \text{EDTA}$ ), y el pH se fija en 4,00 ( $R = 0,007$  V)

2. Calcule el potencial de un electrodo de zinc sumergido en:

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,0600 M
- NaOH 0,0100 M y saturado con  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .
- $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0,0100 M y  $\text{NH}_3$  0,250 M.  $\beta_4$  para el  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  es  $7,76 \times 10^8$ .
- Una solución en la cual la concentración analítica molar del  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  es  $5,00 \times 10^{-3}$  M, para  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  es 0,045 M ( $Y = \text{EDTA}$ ), y el pH se fija en 9,00

3.- Calcule el potencial de un electrodo de platino sumergido en una solución que es:

- 0,0263 M en  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  y 0,1492 M en KCl. ( $R = 0,780$  V)
- 0,0750 M en  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$  y  $2,5 \times 10^{-3}$  M en  $\text{SnSO}_4$ . ( $R = 0,198$  V)
- Amortiguada (tampón) a un pH de 6,00 y saturada con  $\text{H}_2(\text{g})$  a 1,00 atm. ( $R = -0,355$  V)
- 0,0353 M en  $\text{VO}_2^+$ , 0,0586 M en  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ , y 0,100 M en  $\text{HClO}_4$ . ( $R = 0,210$  V)
- Preparada mezclando 25,0 mL de  $\text{SnCl}_2$  0,0918 M con un volumen igual de  $\text{FeCl}_3$  0,1568 M. ( $R = 0,177$  V)
- Preparada mezclando 25,0 mL de  $\text{VO}_2^+$  0,0832 M con 50 mL de  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  0,01087 M y tiene un pH de 1,00. ( $R = 0,860$  V)

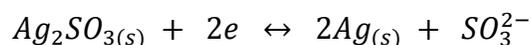
A. González, 2013

4.- Si las siguientes semiceldas son el electrodo de la derecha en una celda electroquímica con un electrodo patrón de hidrógeno a la izquierda, calcule el potencial de la celda. Si la celda se pusiera en cortocircuito, indique si los electrodos mostrados actuarían como un ánodo o un cátodo.

- a) Ni | Ni<sup>2+</sup> (0,0943 M).
- b) Ag | AgI(sat.), KI (0,0922 M).
- c) Pt, O<sub>2</sub> (780 torr.) | HCl (1,50x10<sup>-4</sup> M).
- d) Pt | Sn<sup>2+</sup> (0,0944 M), Sn<sup>4+</sup> (0,350 M)
- e) Ag | Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> (0,00753 M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1439 M)

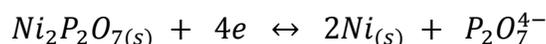
Respuestas: a) -0,280 V, ánodo, b) -0,090 V, ánodo, c) 1,003 V, cátodo, d) 0,171 V, cátodo, e) -0,009 V, ánodo.

5.- La constante de producto de solubilidad para el Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> es 1,5x10<sup>-14</sup>, Calcule E<sup>0</sup> para el proceso:

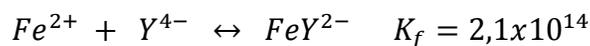
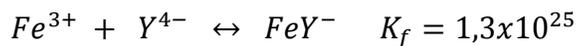


Respuesta: 0,390 V.

6.- La constante de producto de solubilidad para el Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es 1,7x10<sup>-13</sup>. Calcule E<sup>0</sup> para el proceso:



7.- Dadas las constantes de formación



Calcule E<sup>0</sup> para el proceso:



Respuesta: 0,13 V.

A. González, 2013

### Ejercicios de la Clase III.

**Contenido: electrodo indicador y referencia, características, cálculo de potencial de celda, cálculo de constantes de equilibrio.**

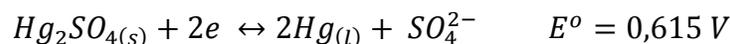
1. Calcule la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones (Nota: verifique que estén balanceadas)

- a)  $Fe^{2+} + UO_2^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + U^{4+}$
- b)  $Tl^{3+} + Ag_{(s)} + Br^- \leftrightarrow TlBr_{(s)} + AgBr_{(s)}$
- c)  $Cr_2O_7^{2-} + I^- \leftrightarrow Cr^{3+} + I_3^-$
- d)  $Ce^{3+} + O_{2(g)} \leftrightarrow Ce^{4+} + H_2O_2$
- e)  $IO_3^- + I^- \leftrightarrow I_{2(s)}$

2. Calcule el potencial teórico de cada una de las siguientes pilas. ¿Es galvánica o electrolítica la pila tal como se escribe?

- (a)  $Pb \mid PbSO_4(sat.), SO_4^{2-}(0,200 M) \parallel Sn^{2+}(0,150 M), Sn^{4+}(0,250 M) \mid Pt$
- (b)  $Pt \mid Fe^{3+}(0,0100 M), Fe^{2+}(0,0010 M) \parallel Ag^+(0,0350 M) \mid Ag$
- (c)  $Cu \mid CuI(sat.), KI(0,0100 M) \parallel KI(0,2000 M), CuI(sat.) \mid Cu$
- (d)  $Pt \mid UO_2^{2+}(0,100 M), U^{4+}(0,0100 M), H^+(1,00 \times 10^{-6} M) \parallel AgCl(sat.), Cl^-(1,00 \times 10^{-4} M) \mid Ag$
- (e)  $Hg \mid Hg_2Cl_2(sat.), Cl^-(0,0500 M) \parallel V^{2+}(0,200 M), V^{3+}(0,300 M) \mid Pt$
- (f)  $Pt \mid VO^{2+}(0,250 M), V^{3+}(0,100 M), H^+(0,0010 M) \parallel Tl^{3+}(0,100 M), Tl^+(0,0500 M) \mid Pt$
- (g)  $Pt, H_2(1,00 atm) \mid NH_3(0,438 M), NH_4^+(0,379 M) \parallel ESH$
- (h)  $ESH \mid HCOOH(0,1302 M), HCOO^-(0,0764 M) \mid H_2(1,00 atm), Pt$

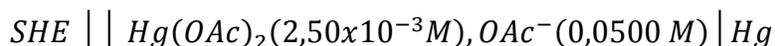
3. Calcule el producto de solubilidad del  $Hg_2SO_4$  a partir de los potenciales normales:



A. González, 2013

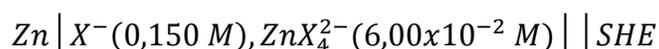
4. Un electrodo de plata, sumergido en  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$   $1,00 \times 10^{-2}$  M, saturado con  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  actúa como cátodo cuando se conecta a un electrodo normal de hidrógeno. Calcule el Kps del  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  si la pila desarrolla un potencial de 0,450 V.

5. Se ha encontrado que el potencial de la siguiente pila es 0,605 V:



en que  $\text{Hg(OAc)}_2$  es el complejo neutro entre  $\text{Hg}^{2+}$  y acetato. Calcule su constante de formación.

6. El potencial de la siguiente pila es 1,072 V:



Calcule la constante de formación del complejo  $\text{ZnX}_4^{2-}$ .

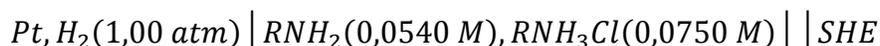
7. Para determinar la constante de formación del complejo de EDTA,  $\text{MY}^{2-}$ , se mezclan 25,00 mL de  $\text{MCl}_2$  0,100 M con 25,00 mL de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  0,200 M. Después se diluye la mezcla hasta 100,0 mL con una disolución amortiguadora de pH 9,00. Un electrodo de M se comporta como cátodo en esta disolución y desarrolla un potencial de 0,373 V cuando se acopla con un electrodo normal de hidrógeno. Calcule la constante de formación del  $\text{MY}^{2-}$  ( $E_M^0 = 0,889$  V).

8. Se ha utilizado la siguiente pila para calcular la constante de disociación de un ácido débil HA:



cuyo potencial es 0,310 V. Calcule  $K_a$ .

9. Se ha empleado la siguiente pila para determinar la constante de disociación de la amina  $\text{RNH}_2$ :



Donde  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  es el clorhidrato de la amina. El potencial de la amina es 0,481 V. Calcule  $K_b$ .

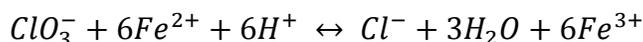
A. González, 2013

### Ejercicios de la Clase IV.

**Contenido: titulaciones potenciométricas, construcción de curvas de valoración teóricas.**

1. Explique la preparación de 2,50 L de  $K_2Cr_2O_7$  0,1000 N a partir de la sal al 99% de pureza.
2. Para normalizar una disolución de  $Na_2S_2O_3$  se disuelven 0,151 g de  $K_2Cr_2O_7$  en HCl diluido. Se añade exceso de KI, con lo cual se libera  $I_2$ , que se valora con 46,1 mL del reactivo. Calcule la normalidad del  $Na_2S_2O_3$ .
3. El óxido de arsénico (III) se encuentra en la naturaleza en forma del mineral claudetita. Se ha encontrado que una muestra de claudetita impura, que pesa 0,210 g, consume 29,3 mL de una disolución de iodo 0,0520 N. Calcule el porcentaje de  $As_2O_3$ .

4. Se ha determinado el clorato de potasio que hay en una muestra de 0,134 g de peso, de un explosivo, haciéndola reaccionar con 50,00 mL de  $Fe^{2+}$  0,0960 N:



Completada la reacción, se valora por retroceso el exceso de  $Fe^{2+}$  con 13,3 mL de  $Ce^{4+}$  0,0836 N. Calcule el porcentaje de  $KClO_3$  que hay en la muestra.

5. Se necesitan 41,6 mL de  $I_2$  0,0653 N para valorar para valorar antimonio (III) que hay en una muestra de 1,080 g de estibina. Expresar el resultado del análisis en:

(a) Porcentaje de antimonio

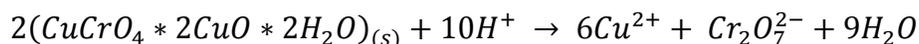
(b) Porcentaje de  $Sb_2O_3$

6. Se disuelve una muestra de caliza de 0,223 g en HCl diluido. Se introduce a continuación oxalato de amonio, y se ajusta el pH de la disolución resultante, para permitir la precipitación cuantitativa del oxalato de calcio. Este sólido se separa por filtración, se lava el exceso de oxalato y redissuelve en ácido sulfúrico diluido. La valoración del ácido oxálico diluido consume 29,7 mL de  $KMnO_4$  0,120 N. Calcule el porcentaje de óxido de calcio que hay en la muestra.

A. González, 2013

7. Se trata con cromato de potasio una alícuota de 25,0 mL de una disolución que contiene ion talio (I). El  $Tl_2CrO_4$  se filtra y se lava el exceso de precipitante, y después se redisuelve en ácido sulfúrico diluido. Se valora el ion dicromato generado con 40,6 mL de disolución 0,100 N en sulfato de hierro (II) y amonio. ¿Qué peso de talio hay en la muestra?

8. De un preparado de insecticida, se toma una muestra de 10,9 g que se mineraliza en húmedo con mezcla sulfonítrica, para destruir sus componentes orgánicos. El cobre de la muestra se precipita como cromato básico,  $CuCrO_4 * CuO * 2H_2O$ , con exceso de cromato de potasio. El sólido después de filtrado y lavado del exceso de reactivo, se redisuelve en ácido:



En la valoración del dicromato liberado se consumen 31,4 mL de  $Fe^{2+}$  0,116 N. Exprese el resultado de este análisis en porcentaje de oleato de cobre (II) presente en la muestra.

$[Cu(C_{18}H_{13}O_2)_2, PM = 626 \text{ g mol}^{-1}]$

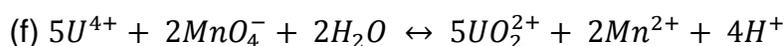
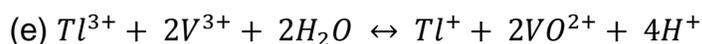
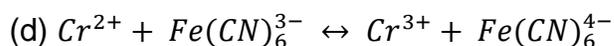
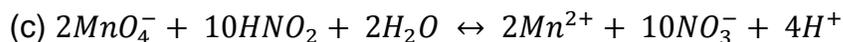
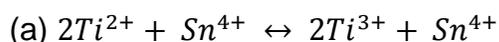
9. Se ha determinado el contenido de  $H_2S$  y  $SO_2$  de un gas, haciéndolo pasar por tres disoluciones absorbentes conectadas en serie. La primera se compone de una disolución amoniacal de  $Cd^{2+}$  para retener el sulfuro en forma de  $CdS$ . La segunda consta de 10,0 mL de  $I_2$  0,0396 N para oxidar el  $SO_2$  a  $SO_4^{2-}$ . El tercero contiene 2,00 mL de disolución de tiosulfato 0,0345 N para atrapar cualquier traza de  $I_2$  arrastrada del segundo frasco. Una muestra de 25,0 L de ese gas se pasa a través del aparato seguido de una cantidad adicional de  $N_2$  puro para forzar a la últimas trazas de  $SO_2$  a pasar desde el primer frasco al segundo.

Se acidula la disolución del primer frasco de absorción y se añaden 20,0 mL de  $I_2$  0,0396 N. El exceso de  $I_2$  se valora por retroceso con 7,45 mL de la disolución de tiosulfato. Se mezclan las disoluciones del segundo y tercer frasco, y se valora el yodo residual con 2,44 mL de la disolución de tiosulfato. Calcule la concentración de  $H_2S$  y  $SO_2$  en  $mg L^{-1}$  de la muestra.

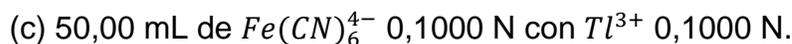
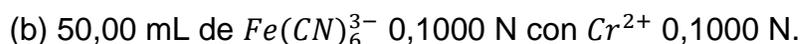
10. Se han diluido en un matraz aforado de 250,0 mL, 25,0 mL de un blanqueador doméstico. Calcule el %p/v de  $NaClO$  que hay en la muestra si se consumen 36,3 mL de  $Na_2S_2O_3$  0,0961 N para valorar el iodo liberado cuando se añade un exceso de KI a 50,0 mL de la muestra diluida.

A. González, 2013

11. Calcule el potencial de electrodo del sistema, en el punto de equivalencia, de cada una de las siguientes reacciones. Cuando lo requiera, suponga que  $[H^+] = 0,100 \text{ M}$  en la equivalencia.



12. Construya las siguientes curvas de valoración. Calcule los potenciales tras la adición de 10,00; 25,00; 49,00; 49,90; 50,00; 50,10; 51,00 y 60,00 mL de reactivos. Cuando sea necesario suponga que  $[H^+] = 1,00 \text{ M}$  a lo largo de la valoración.



(f) 50,00 mL de  $Sn^{2+}$  0,0100 N con  $I_3^-$  0,0100 N. (Suponga que  $[I^-] = 0,500 \text{ M}$  a lo largo de la valoración)

### Problemas varios

1. (a) Calcule el potencial normal para la reacción:



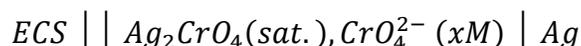
(b) Trace la representación esquemática de una pila con un electrodo indicador de cobre como ánodo y un ECS como cátodo, que pueda utilizarse para la determinación del  $SCN^-$ .

A. González, 2013

(c) Deduzca una ecuación que relacione la medida del potencial de la pila (b) con pSCN (suponga que el potencial de unión es cero)

(d) Calcule el pSCN de una disolución que contiene tiocianato y está saturada con CuSCN y se utiliza en combinación con un electrodo de cobre en una pila del tipo descrita en (b), si el potencial resultante es 0,076 V.

2. Para la determinación del pCrO<sub>4</sub> se ha utilizado la siguiente pila:



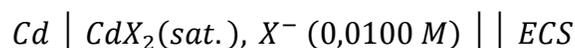
Calcule el pCrO<sub>4</sub> cuando el potencial de la pila es 0,402 V.

3. Calcule el potencial de la pila



Si el pH de la disolución es (a) 7,00; (b) 8,00; (c) 9,00.

4. La siguiente pila tiene un potencial de 0,971 V.



Calcule el producto de solubilidad del CdX<sub>2</sub>, despreciando el potencial de unión.