

PRUEBAS DE EVALUACIÓN

TEMA 8

EQUILIBRIOS Y VOLUMETRÍAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

1. Escriba el esquema de las células galvánicas correspondientes a las siguientes reacciones mediante el sistema de notación de rayas. Considere que todas las concentraciones son 1 M:
 - a) $I_2(s) + 5Br_2(aq) + 6H_2O \leftrightarrow 2IO_3^- + 10 Br^- + 12H^+$
 - b) $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \leftrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
 - c) $Cl_2 + H_2SeO_3 + H_2O \leftrightarrow 2Cl^- + SeO_4^{2-} + 4H^+$
2. Escriba la reacción global de célula, para cada una de las siguientes celdas electroquímicas:
 - a) $Fe(s) | FeBr_2 || NaBr | Br_2(l) | Pt$
 - b) $Cd | Cd^{2+} || ClO_3^-, Cl^-, H^+ | Pt$
 - c) $Pt | I^-, I_2 || H_2O_2, H^+ | Pt$
 - d) $Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) | KCl || KCl | Cl_2(g) | Pt$
3. Indique cuáles de las siguientes semiceldas se comportarán como ánodo y cuáles como cátodo al acoplarlas a un electrodo estándar de hidrógeno (SHE) en una pila galvánica.
 - a) $Ag | AgBr(sat), KBr (0,0937 M)$
 - b) $Pt | H_2 (0,964 atm) | HCl (6,33 \cdot 10^{-3} M)$
4. Calcule los potenciales teóricos de las siguientes celdas electroquímicas, indicando si con la notación en la que se han escrito la celda es galvánica o electrolítica.
 - a) $Sn | Sn^{2+} (3,87 \times 10^{-3} M) || AgI (sat), I^- (0,08 M) | Ag$
 - b) $Pt | TI^{3+} (4,23 \times 10^{-3} M), TI^+ (1,66 \times 10^{-1} M) || H^+ (2,17 \times 10^{-3} M), O_2 (1 atm) | Pt$
 - c) $Fe(s) | FeBr_2 (0,01 M || NaBr (0,05 M) | Br_2(l) | Pt$
 - d) $Cu(s) | Cu(NO_3)_2 (0,02 M) || Fe(NO_3)_2 (0,05 M) | Fe(s)$
5. Considere el equilibrio entre las dos formas comunes del hierro Fe^{3+} y Fe^{2+} . Para un agua sin oxígeno disuelto, el pE es igual a $-4,1$. En cambio, una muestra de agua aeróbica tiene un pE de $13,9$. Calcular la relación $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ para ambas muestras de agua y discutir los resultados obtenidos. (pE⁰=13,2).
6. Calcule el potencial estándar (E^0), la variación de energía libre estándar (ΔG^0) y la constante de equilibrio de las siguientes reacciones:

- a) $4\text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Co}^{2+} + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+$
b) $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
7. Calcule el potencial, frente al electrodo de calomelanos saturado, en función del volumen de valorante en la valoración de 50 mL de I^- 0,001 M con Br_2 acuoso 0,005 M, para dar I_2 acuoso y Br^- , tras la adición de los siguientes volúmenes de valorante: 0,1, 2,5, 4,99, 5, 5,01 y 6 mL.
8. Deduzca las curvas para las siguientes valoraciones:
- a) 50 mL de $\text{Fe}(\text{III})$ 0,1 M con Sn^{2+} 0,05 M.
b) 25 mL de Sn^{2+} 0,01 M con Ti^{3+} 0,05 M en HCl 1 M.
c) 100 mL de Ce^{4+} 0,01 M en HClO_4 1 M con Cu^+ 0,04 M.
9. Calcule la masa necesaria de peroxodisulfato amónico (PM=228,2) para oxidar el cromo contenido en 50 mL de Cr^{3+} 0,042 M a dicromato?
10. ¿Cuál es la normalidad de una disolución de KMnO_4 si se necesitaron 28,16 mL para valorar 0,1913 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ patrón primario?
11. Al pasar 25 mL de una muestra a través de un reductor de Jones, el ión MoO_4^{2-} se convierte en Mo^{3+} . El filtrado consume 15,25 mL de una disolución de permanganato potásico 0,0103 M, siendo la reacción de valoración correspondiente: $\text{MnO}_4^- + \text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MoO}_2^{2+}$. Calcule la molaridad del molibdato en la muestra, considerando que el blanco ha consumido 0,05 mL.
12. Una disolución de tiosulfato sódico se estandarizó disolviendo 0,1029 g de yodato potásico en agua, añadiendo un exceso de yoduro potásico y acidificando con ácido clorhídrico. Calcule la molaridad de la disolución de tiosulfato sódico si el yodo liberado requirió 42,23 mL de la disolución de tiosulfato.
13. Se disolvieron 3,025 g de una sal de $\text{Cu}(\text{II})$ en un matraz aforado de 250 mL. Una alícuota de 50 mL de esta disolución se analizó añadiendo 1 g de KI , y valorando el I_2 liberado con 24,32 mL de tiosulfato sódico 0,0455 M. Calcule el porcentaje en peso de cobre en la sal. Indique asimismo como detectaría el punto final de esta valoración.

14. Para la determinación de ácido ascórbico en una muestra de zumo, se tomaron 5 mL del mismo y se diluyeron hasta 20 mL, seguidamente se añadieron 0,4 g de KI, 10 mL de una disolución KIO_3 0,0132 M y 2 mL de ácido sulfúrico 0,5 M. El exceso de yodo se valoró con tiosulfato potásico 0,0532 M, observándose la desaparición del color azul del complejo de yodo con almidón con la adición de 4,1 mL de tiosulfato. Calcule la concentración de vitamina C en la muestra problema.
15. Una muestra de 7,41 g de un preparado para el control de plagas se descompuso mediante mineralización ácida. El arsénico del residuo se redujo a estado trivalente con hidracina. Tras eliminar el exceso de agente reductor, el As(III) necesitó 24,25 mL de una disolución de I_2 0,0213 M en medio ligeramente alcalino. Calcule la concentración de As_2O_3 en porcentaje en la muestra original.
16. Se pretende determinar el contenido de peróxido de hidrógeno en una disolución utilizada como desinfectante. Para ello se toma 1,0 g de muestra y se valora con una disolución de permanganato potásico 0,0105 M, detectándose el punto final con la adición de 34,24 mL del valorante. Calcule la concentración de H_2O_2 , en % (m/m), en la muestra. Indique cómo se puede detectar el punto final de la valoración.
17. El anión nitrito puede determinarse por oxidación con exceso de Ce(IV), valorándose seguidamente por retroceso el Ce(IV) que no ha reaccionado. Una muestra sólida de 4,0 g, compuesta únicamente por nitrito sódico y nitrato sódico, se disuelve en 500 mL de agua. Una alícuota de 25 mL de esta disolución se trata con 50 mL de Ce(IV) 0,1185 M en ácido fuerte durante 5 minutos, la valoración del exceso de Ce(IV) por retroceso consumió 32,21 mL de sulfato ferroso amónico 0,0419 M. Calcule el porcentaje de nitrito sódico en la muestra sólida.
18. Para determinar el grado alcohólico de una bebida se diluyen 5 mL de la misma en agua hasta 500 mL. Una alícuota de 15 mL se destila, recogándose el etanol destilado sobre 50 mL de dicromato potásico 0,015 M. En estas condiciones se produce la oxidación a ácido acético: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow$

$\text{CH}_3\text{CHOOH} + 4\text{H}^+$. Seguidamente, el exceso de dicromato se valora con 14,4 mL de Fe^{2+} 0,1 M. Calcule el contenido en etanol en la muestra expresado como grado alcohólico (g EtOH/100 mL).

19. Una alícuota de 5 mL de una muestra de brandy se diluyó a 100 mL en un matraz volumétrico. Se destiló el etanol de una alícuota de 20 mL de la dilución de la muestra, recogién dose en 100 mL de dicromato potásico 0,0515 M. A continuación se valoró el exceso de dicromato potásico con 14,42 mL de Fe(II) 0,0249 M. Calcule el grado alcohólico de la muestra de brandy.
20. Para determinar el contenido de hierro en un complejo vitamínico se transformó todo el metal contenido en 1,0256 g de muestra en la forma Fe(II) y se valoró con 7,8 mL de permanganato potásico. Para la estandarización del valorante se pesaron 0,1342 g de oxalato sódico que consumieron 9,8 mL de permanganato. Exprese la concentración de hierro en la muestra problema en % (m/m).