

**Electroquímica
(2016-2013)**

Problemas resueltos

(Oviedo. 2015-2016/ 8.2)

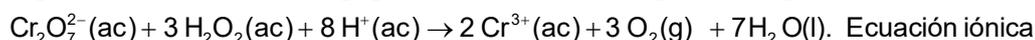
Las disoluciones acuosas de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, son de color naranja. Cuando se añade peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , a una disolución de dicromato en medio ácido clorhídrico, HCl , se observa el desprendimiento de oxígeno, un cambio de color en la disolución y la formación de $Cr^{3+}(ac)$.

- Escriba la ecuación química ajustada, en forma iónica y molecular, que representa la reacción química que se produce en la disolución. Indique el agente oxidante y el agente reductor.
- Calcule el volumen de disolución acuosa 0,25 M de peróxido de hidrógeno necesario para que reaccione todo el dicromato de potasio contenido en 0,5 L de una disolución acuosa 0,7 M de la sal.

Solución:

- $$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14 H^+(ac) + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(ac) + 7 H_2O$$
 Reducción. Oxidante : $K_2Cr_2O_7$.

$$H_2O_2(ac) \rightarrow O_2(g) + 2 H^+(ac) + 2 e^-$$
 Oxidación. Reductor : H_2O_2 .



Para escribir la ecuación molecular debemos tener en cuenta que **pueden existir iones espectadores** (que no intervienen en la reacción redox) que habrá que ajustar a ojo. Hay que tener en cuenta, además, que **los metales van a formar sales con el ácido clorhídrico** y aparecerán en los productos como sales



↓
Sal de K^+ . El K^+ es un ion espectador.
Hay que ajustarlo a ojo.

$$b) \quad 0,5 \text{ L disol} \cdot \frac{0,7 \text{ moles de } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ L disol}} \cdot \frac{3 \text{ moles de } H_2O_2}{1 \text{ mol de } K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{1 \text{ L disol}}{0,25 \text{ moles de } H_2O_2} = 4,2 \text{ L}$$

Oviedo. 2015-2016/ 6.2)

Se dispone del siguiente material: dos varillas de cobre, disolución 1 M de $Cu^+(ac)$, disolución 1 M de $Cu^{2+}(ac)$, puente salino, voltímetro y conexiones eléctricas.

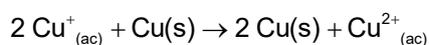
- Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global que tiene lugar en la pila que se puede construir con el material disponible. Calcule el potencial estándar de la pila.
- Dibuje un esquema de la pila, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido en el que fluyen los electrones.

Datos: $E^0(Cu^{2+} / Cu) = + 0,34 \text{ V}$; $E^0(Cu^+ / Cu) = + 0,52 \text{ V}$

Solución:

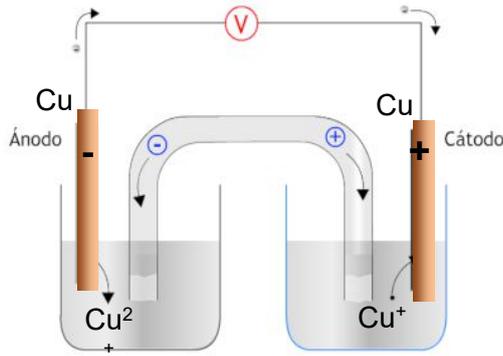
- $$Cu^+_{(ac)} + 1 e^- \rightarrow Cu(s) \quad E^0_{Red} = 0,52 \text{ V. Reducción}$$

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}_{(ac)} + 2 e^- \quad E^0_{Oxd} = - 0,34 \text{ V. Oxidación}$$



$$2 Cu^+_{(ac)} \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}_{(ac)} \quad E^0 = E^0_{Red} + E^0_{Oxd} = 0,52 \text{ V} - 0,334 \text{ V} = 0,18 \text{ V}$$

b)



En el ánodo se produce la reacción de oxidación y en el cátodo la de reducción.

Los electrones circulan por el circuito del ánodo (electrodo negativo) al cátodo (electrodo positivo).

(Oviedo. 2015-2016/ 3.2)

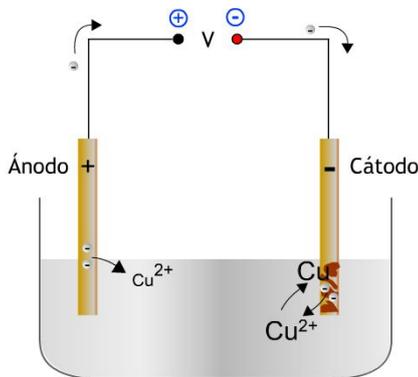
En el proceso de purificación del Cu(s) mediante electrolisis, una lámina de Cu(s) impuro actúa como ánodo de la célula electrolítica y una lámina de Cu(s), de elevada pureza, como cátodo. Ambas están sumergidas en una disolución ácida de CuSO₄

- Dibuje un esquema de la célula electrolítica, indicando el polo positivo, el negativo y el sentido en el que fluyen los electrones durante el proceso de electrolisis. Escriba las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo.
- Calcule el tiempo que tiene que estar funcionando la célula para que la masa del cátodo aumente en 1,5 g al pasar una corriente de 5 A.

Datos: Constante de Faraday F = 96 485 C/mol electrones. Masa atómica del cobre: 63,55 u.

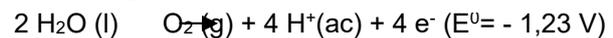
Solución:

a)

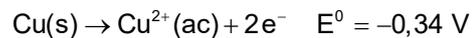


En el ánodo (polo positivo) se produce la oxidación.

Cuando el ánodo es de cobre existen dos reacciones de oxidación posibles. Una es la oxidación del agua para dar oxígeno:

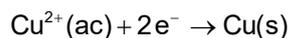


La otra es la oxidación del cobre del electrodo para dar iones Cu²⁺:



Comparando los valores del potencial (de oxidación), observamos que es mayor el correspondiente a la oxidación del cobre, razón por la que se producirá frente al desprendimiento de oxígeno. Por lo tanto el efecto que se produce es la disolución del cobre del ánodo y la deposición de cobre en el cátodo.

En el cátodo se producirá la reacción de reducción de los iones Cu²⁺:



Los electrones (ver esquema) circulan del ánodo al cátodo.

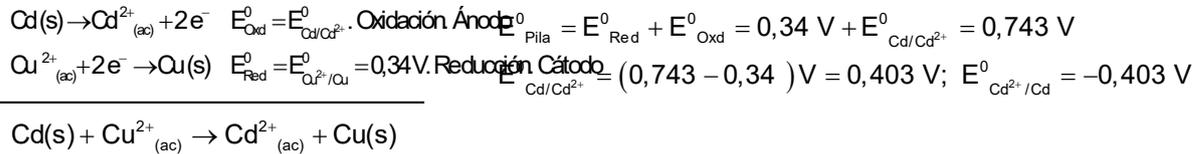
b)

$$1,5 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,55 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{96 485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 4631,3 \text{ C}; I = \frac{q}{t}; t = \frac{q}{I} = \frac{4631,3 \text{ C}}{5 \frac{\text{C}}{\text{s}}} = 926,3 \text{ s} = 15 \text{ min } 26 \text{ s}$$

(Oviedo. 2015-2016/ 2.5A)

La pila voltaica representada por el esquema: $\text{Cd(s)}|\text{Cd}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})|\text{Cu(s)}$ tiene un potencial estándar de pila de 0,743 V. Escriba la ecuación química que representa la reacción que tiene lugar en el ánodo y calcule el potencial estándar de reducción del electrodo Cd^{2+}/Cd .

Solución:



(Oviedo. 2015-2016/ 1.2)

En el laboratorio se obtienen pequeñas cantidades de cloro gas adicionando gota a gota una disolución acuosa de ácido clorhídrico, $\text{HCl}(\text{ac})$; sobre cristales de permanganato de potasio $\text{KMnO}_4(\text{s})$. En la reacción también se obtiene $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$.

- Escriba y ajuste, por el método del ion-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar. Indique la especie que actúa como reductor.
- Calcule la cantidad mínima, en gramos, de permanganato de potasio necesaria para obtener 1 L de cloro gas a 25º y 1 atm. Suponga que el rendimiento de la reacción es del 100%.

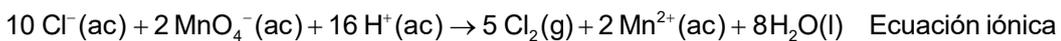
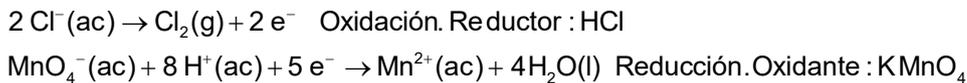
Datos: Masas atómicas: Mn= 54,94 u; O=16 u; K=39,1 u. R = 0,082 atm.L K⁻¹ mol⁻¹

Solución:

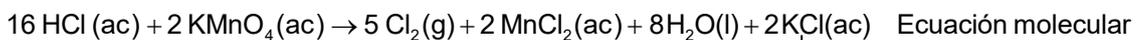
- La reacción a igualar será (puede faltar agua):



Se añade KCl en el segundo miembro ya que el potasio formará la sal correspondiente con el HCl.



Vemos que aparecen 10 Cl⁻. Hay que tener en cuenta que la ecuación ajustada da el balance final de Cl⁻ y que en el segundo miembro el KCl y el MnCl₂ producen iones Cl⁻. Observamos, además, que necesitamos 16 H⁺ y la única sustancia que es capaz de generarlos es el HCl. Por tanto, escribimos:



↓
Hay que ajustarlo a ojo.

-

$$P V = n R T; n = \frac{P V}{R T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,041 \text{ moles Cl}_2$$

$$0,041 \text{ moles Cl}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles KMnO}_4}{5 \text{ moles Cl}_2} \cdot \frac{158,04 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 2,6 \text{ g KMnO}_4$$

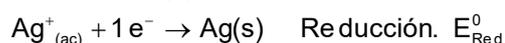
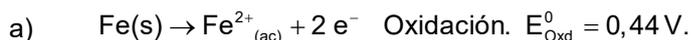
(Oviedo. 2014-2015/ 8.2)

La pila que se basa en la reacción química $\text{Fe(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Ag(s)}$ tiene un potencial estándar $E^0_{\text{Pila}} = +1,24 \text{ V}$.

- Escriba las reacciones de oxidación y de reducción que se producen en la pila y calcule el valor del potencial estándar de reducción del par: Ag^+/Ag .
- Dibuje un esquema de la pila, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido en el que fluyen los electrones.

Dato: $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

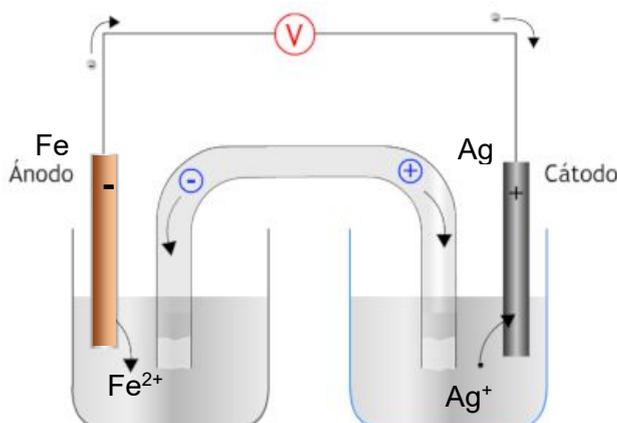
Solución:



$$E^0 = E^0_{\text{Red}} + E^0_{\text{Oxd}} = 1,24 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Red}} = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^0 - E^0_{\text{Oxd}} = 1,24 \text{ V} - 0,44 \text{ V} = 0,80 \text{ V}$$

b)



En el ánodo se produce la reacción de oxidación y en el cátodo la de reducción.

Los electrones circulan por el circuito del ánodo (electrodo negativo) al cátodo (electrodo positivo).

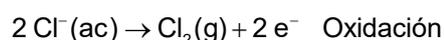
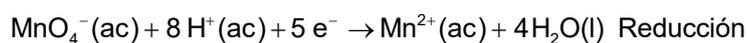
(Oviedo. 2014-2015/ 7.5A)

Una disolución acuosa ácida contiene las siguientes concentraciones $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$. Escriba las semirreacciones ajustadas de oxidación y reducción que tienen lugar en la disolución.

Datos: $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$ $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,358 \text{ V}$

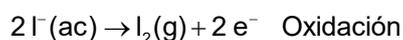
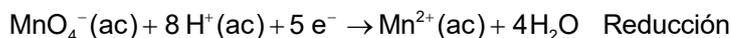
Solución:

Se reducirá la especie química que tenga un potencial de reducción mayor:

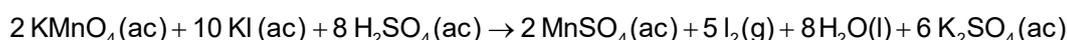


(Oviedo. 2014-2015/ 6.5A)

Complete y ajuste, por el método del ion-electrón, la siguiente ecuación química:

**Solución:**

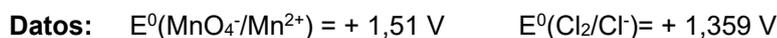
Para escribir la ecuación molecular tenemos en cuenta que los iones espectadores (K^+) deben ser igualados a ojo. También hay que tener en cuenta que se formará el sulfato de potasio que aparecerá en los productos.



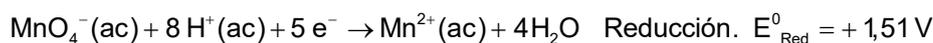
(Oviedo. 2014-2015/ 5.1)

Se construye una pila voltaica con los siguientes electrodos:

- Electrodo estándar $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en medio ácido clorhídrico. Las disoluciones del electrodo son de permanganato de potasio, KMnO_4 , y de cloruro de manganeso (II), MnCl_2 .
- Electrodo estándar de Cl_2/Cl^- . La disolución del electrodo es de cloruro de potasio.
 - a) Escriba la ecuación química ajustada, en forma molecular, de la reacción química que tiene lugar durante el funcionamiento de la pila.
 - b) Indique el electrodo que actuará como ánodo y el que actuará como cátodo. Calcule el potencial estándar de la pila. Justifique la respuesta.

**Solución:**

- a) Se reducirá la especie química que tenga un potencial de reducción mayor:



Para escribir la ecuación molecular tenemos en cuenta que los iones espectadores (K^+) deben ser igualados a ojo. También hay que tener en cuenta que se formará el cloruro de potasio que aparecerá en los productos.



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

$$E^0_{\text{Pila}} = E^0_{\text{Red}} + E^0_{\text{Oxd}} = 1,51 \text{ V} - 1,359 \text{ V} = 0,15 \text{ V}$$

(Oviedo. 2014-2015/ 4.2)

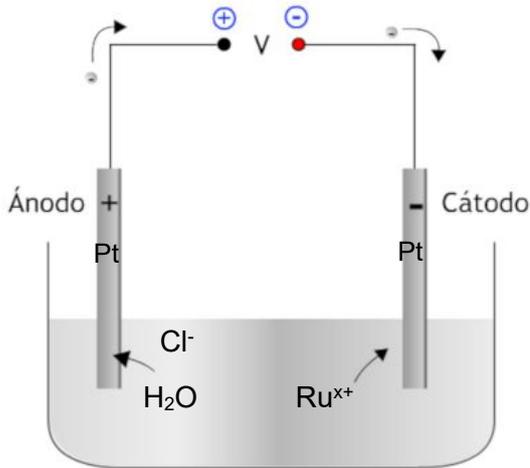
Cuando se realiza la electrolisis de una disolución acuosa de un cloruro de rutenio, mediante el paso de 0,12 A durante 500 s, se depositaron 31,0 mg de rutenio metálico en el cátodo.

- Dibuje el esquema de la célula electrolítica utilizada en la electrolisis con electrodos inertes de platino. Indique el polo negativo, el polo positivo del dispositivo y el flujo de electrones durante la electrolisis.
- Determine el número de oxidación del rutenio en el cloruro de rutenio de la disolución y escriba la reacción que tiene lugar en el cátodo.

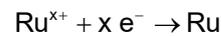
Datos: Constante de Faraday $F = 96\,485\text{ C/mol electrones}$. Masa atómica del Ru: 101,0 u.

Solución:

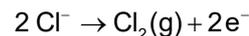
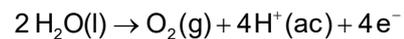
a)



El catión Ru^{x+} (x representa el número de oxidación, que es desconocido) se depositará en el cátodo, según la reacción de reducción siguiente:



En el polo positivo (ánodo) hay dos reacciones de oxidación en competencia: desprendimiento de oxígeno y desprendimiento de cloro.



Ambas tienen potenciales muy similares, por lo que es difícil de determinar a priori cuál se producirá. Tenderá a desprenderse cloro cuando la concentración de cloruro sea elevada.

- Cálculo de la carga circulante durante los 500 s:

$$q = I t = 0,12 \frac{\text{C}}{\text{s}} 500 \text{ s} = 60 \text{ C}$$

Gramos de rutenio depositados:

$$60 \cancel{\text{C}} \frac{1 \cancel{\text{mol e}^-}}{96\,485 \cancel{\text{C}}} \frac{1 \cancel{\text{mol Ru}}}{x \cancel{\text{mol e}^-}} \frac{101,0 \text{ g Ru}}{1 \cancel{\text{mol Ru}}} = \frac{0,0628}{x} \text{ g Ru}$$

Cálculo de número de oxidación:

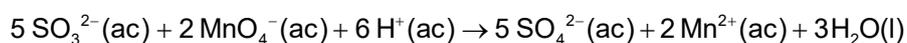
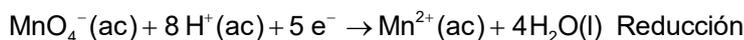
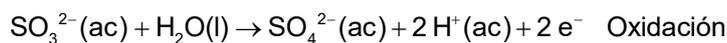
$$\frac{0,0628}{x} = 0,031; x = 2; \text{ Luego : Ru}^{2+}$$

(Oviedo. 2014-2015/ 3.5A)

En medio ácido el ion sulfito, $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac})$, reacciona con el ion permanganato, $\text{MnO}_4^-(\text{ac})$, para formar ion sulfato, $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$, y catión $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$. Ajuste, en forma iónica, mediante el método del ion-electrón, la ecuación química que representa la reacción indicada.

Solución:

- Ecuación a igualar: $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 2\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$



(Oviedo. 2014-2015/ 1.2)

El oro se suele depositar sobre otros metales menos caros mediante electrolisis, dando lugar a la joyería de objetos bañados en oro. La reacción electrolítica en la superficie donde se deposita el oro es:



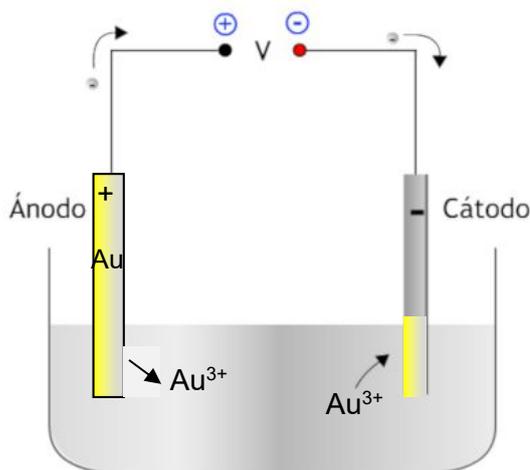
En la celda el objeto que se baña con oro es uno de los electrodos y el otro es una lámina de oro.

- Indique el electrodo que actúa como ánodo y el que actúa como cátodo en la celda. Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la célula electrolítica. Justifique las respuestas.
- Cuando se hace pasar una corriente de 2,5 A durante 7,5 min, se depositan 0,65 g de oro. Calcule el rendimiento del proceso electrolítico.

Datos: Constante de Faraday $F = 96\,485\text{ C/mol electrones}$. Masa atómica del Au: 197,0 u.

Solución:

a)



El dispositivo se muestra en la figura.

El ánodo de oro se disuelve dando iones Au^{3+} :



Los iones Au^{3+} se reducen en el cátodo a oro metálico, provocando el "baño" de oro de los objetos sujetos en ese electrodo:



- b) Cálculo de la carga circulante durante 7,5 min (450 s) : $q = I t = 2,5 \frac{\text{C}}{\text{s}} 450 \text{ s} = 1125 \text{ C}$

Gramos de oro depositados: $1125 \cancel{\text{C}} \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96\,485 \cancel{\text{C}}} \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^{-}} \frac{197,1 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 0,77 \text{ g Au}$

Rendimiento del proceso: $\frac{0,65 \text{ g reales}}{0,77 \text{ g teóricos}} \frac{100 \text{ g teóricos}}{100 \text{ g teóricos}} = 84,4\%$

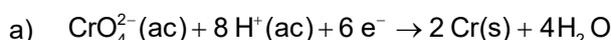
(Oviedo. 2013-2014/ 7.2)

Se deposita cromo metálico sobre el parachoques de un automóvil mediante electrolisis de 600 mL de una disolución acuosa ácida de cromato de potasio, K_2CrO_4 , 0,6 M.

- Escriba la ecuación química ajustada que representa la reacción de formación de cromo metálico. Indique el electrodo, ánodo o cátodo, de la célula electroquímica en que tiene lugar esta reacción y su signo.
- Si la electrolisis se realiza utilizando una corriente eléctrica de 20 A durante 1 hora, calcule el tanto por ciento en masa del cromo inicialmente presente en la disolución que se ha depositado como cromo metálico.

Datos: Constante de Faraday $F = 96\,485\text{ C/mol electrones}$. Masa atómica del Au: 52 u.

Solución:



Es una reacción de reducción, luego la reacción tendrá lugar en el cátodo o electrodo negativo.

b) Cálculo de la carga circulante durante 7,5 min (450 s): $q = I t = 20 \frac{\text{C}}{\text{s}} 3600 \text{ s} = 72 000 \text{ C}$

Gramos de Cr depositados: $72 500 \cancel{\text{C}} \frac{1 \text{ mol } e^-}{96 485 \cancel{\text{C}}} \frac{1 \text{ mol Cr}}{6 \text{ mol } e^-} \frac{52 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Cr}} = 6,46 \text{ g Cr}$

Gramos de Cr en disolución (iniciales): $600 \text{ mL disol} \frac{0,6 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4}{1000 \text{ mL disol}} \frac{52 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4} = 18,72 \text{ g Cr}$

Tanto por ciento depositado: $\frac{6,46 \text{ g depositado}}{18,72 \text{ g iniciales}} \frac{100 \text{ g iniciales}}{100 \text{ g iniciales}} = 34,5\%$

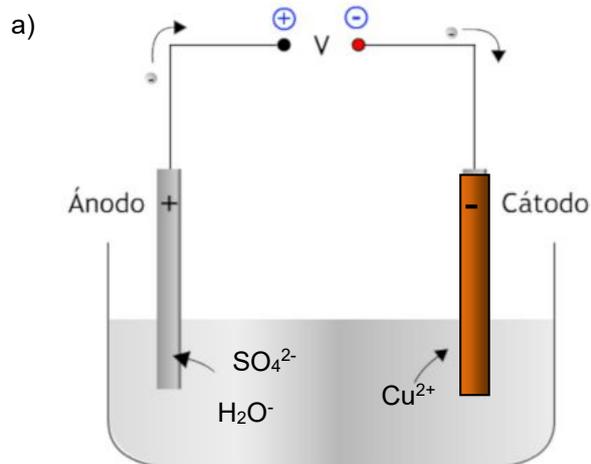
(Oviedo. 2013-2014/ 4.2)

Se desea realizar una electrolisis de 500 ml de una disolución acuosa 0,4 M de CuSO₄. Para ello se dispone de un electrodo de cobre (cátodo) y otro de platino (ánodo), así como del resto de material necesario para realizar una electrolisis.

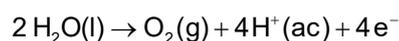
- Dibuje un esquema de la célula electrolítica utilizada. Indique el polo positivo, el polo negativo del dispositivo y el flujo de electrones durante la electrolisis. Indique la reacción que tiene lugar en el electrodo de cobre.
- Calcule los gramos de Cu²⁺ que quedan en los 50 mL de disolución después de pasar una corriente de 2,68 A durante 50 minutos.

Datos: Constante de Faraday F = 96 485 C/mol electrones. Masa atómica del Cu: 63,5 u.

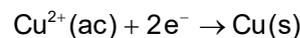
Solución:



En el polo positivo (ánodo) se oxidará el agua a oxígeno, ya que el anión sulfato no puede oxidarse puesto que el azufre está en su estado de oxidación más alto.



En el electrodo negativo (cátodo, electrodo de cobre) los iones Cu²⁺ se reducirán a cobre metálico.



Los electrones circulan del polo negativo al positivo (ver esquema).

b) Cálculo de la carga circulante durante 50 min (3000 s): $q = I t = 2,68 \frac{\text{C}}{\text{s}} 3000 \text{ s} = 8040 \text{ C}$

Gramos de Cu depositados: $8040 \cancel{\text{C}} \frac{1 \text{ mol } e^-}{96 485 \cancel{\text{C}}} \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 32,65 \text{ g Cu}$

Gramos de Cr en disolución (iniciales): $500 \text{ mL disol} \frac{0,4 \text{ mol Cu}}{1000 \text{ mL disol}} \frac{63,5 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cu}} = 12,70 \text{ g Cu}$

Gramos de Cu en disolución tras la electrolisis: (12,70-2,65) g=10,05 g Cu