

CUESTIONES Y PROBLEMAS DEL TEMA 8 (ELECTROQUÍMICA)

1.- Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ y $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$:

- Escriba la reacción global de la pila que se podría construir.
- Indique cuál es el cátodo y cuál el ánodo.
- ¿Cuál es la fuerza electromotriz de la pila, en condiciones estándar?

a) y b) Como el electrodo de Cl_2/Cl^- tiene mayor potencial de reducción actuará como cátodo.

Ánodo (oxidación): $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E^0_{\text{oxid}} = -0,34 \text{ V}$

Cátodo (reducción): $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ $E^0_{\text{red}} = 1,36 \text{ V}$

Reacción global: $\text{Cl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+}$

c) $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = -0,34 + 1,36 = 1,02 \text{ V}$

2.- Se construye una pila conectando dos electrodos formados introduciendo una varilla de cobre en una disolución 1'0 M de Cu^{2+} y otra varilla de aluminio en una disolución de Al^{3+} 1'0 M.

a) Escriba las semirreacciones que se producen en cada electrodo, indicando razonadamente cuál será el cátodo y cuál el ánodo.

b) Escriba la notación de la pila y calcule el potencial electroquímico de la misma, en condiciones estándar

Datos: $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,35 \text{ V}$.

a) Como el electrodo de Cu^{2+}/Cu tiene mayor potencial de reducción actuará como cátodo.

Ánodo (Oxidación): $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ $E^0_{\text{oxid}} = 1,67 \text{ V}$

Cátodo (Reducción): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^0_{\text{red}} = 0,34 \text{ V}$

b) Notación de la pila: $\text{Al (s)} / \text{Al}^{3+} (1 \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) / \text{Cu (s)}$

$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = 1,67 + 0,34 = 2,01 \text{ V}$

3.- Dados los valores de potencial de reducción estándar de los sistemas: $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$; $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,07 \text{ V}$ y $\text{I}_2/\text{I}^- = 0,54 \text{ V}$. Indique razonadamente:

a) ¿Cuál es la especie química más oxidante entre las mencionadas anteriormente?

b) ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion yoduro?

c) ¿Es espontánea la reacción entre el yodo y el ion bromuro?

a) Será más oxidante aquella que tenga un potencial de reducción mayor ya que será mayor su tendencia a reducirse. Por tanto la especie más oxidante será Cl_2/Cl^- .

b) $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ $E^0 = -0,54 \text{ V}$

$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ $E^0 = 1,36 \text{ V}$

$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = 1,36 - 0,54 = 0,82 \text{ V}$

Como $E^0 > 0$ y $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \rightarrow \Delta G^0 < 0 \rightarrow$ Reacción espontánea.

c) $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ $E^0 = -1,07 \text{ V}$

$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ $E^0 = 0,54 \text{ V}$

$\text{I}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{I}^- + \text{Br}_2$ $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = 0,54 - 1,07 = -0,53 \text{ V}$

Como $E^0 < 0$ y $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \rightarrow \Delta G^0 > 0 \rightarrow$ Reacción no espontánea.

4.- La notación de una pila electroquímica es: $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{Ag}^+(1\text{M})/\text{Ag}$.

a) Calcule el potencial estándar de la pila.

b) Escriba y ajuste la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila.

c) Indique la polaridad de los electrodos.

Datos: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$; $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36\text{V}$.

a) Como: $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} \rightarrow E^0_{\text{pila}} = 2,36 + 0,80 = 3,16\text{ V}$

(o también: $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{red-cátodo}} - E^0_{\text{red-ánodo}} \rightarrow E^0_{\text{pila}} = 0,80 - (-2,36) = 3,16\text{ V}$)

b) $\text{Mg} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Ag}$

c) Ánodo (oxidación): Electrodo negativo: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$

Cátodo (reducción): Electrodo positivo: $\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}$

5.- Se dispone de una disolución acuosa de AgNO_3 1 M.

a) Si se sumerge un alambre de cobre, ¿se oxidará? Justifique la respuesta.

b) Si el alambre fuese de oro, ¿se oxidaría? Justifique la respuesta.

c) Si se produce reacción, escriba y ajuste la ecuación correspondiente.

Datos: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{ V}$; $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50\text{ V}$

a) Como el potencial de reducción $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, la plata se reducirá obligando al cobre a oxidarse.

b) Como el potencial de reducción $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) > E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, el oro se reducirá obligando al cobre a oxidarse.

c) $1 \times (\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}) \quad E^0 = -0,34\text{ V}$

$2 \times (\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}) \quad E^0 = 0,80\text{ V}$

Reacción global: $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag} \quad E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = 0,80 - 0,34 = 0,46\text{ V}$

6.- En la tabla siguiente se indican los potenciales estándar de distintos pares en disolución acuosa

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44\text{ V}$ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34\text{ V}$ $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{ V}$ $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = 0,14\text{ V}$ $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,34\text{ V}$

a) De estas especies, razone: ¿Cuál es la más oxidante? ¿Cuál es la más reductora?

b) Si se introduce una barra de plomo en una disolución acuosa de cada una de las siguientes sales: AgNO_3 , CuSO_4 , FeSO_4 y MgCl_2 , ¿en qué casos se depositará una capa de otro metal sobre la barra de plomo? Justifique la respuesta.

a) La especie más oxidante será la que tenga un mayor potencial de reducción (ya que será también mayor su tendencia a oxidarse). En este caso el par Ag^+/Ag . Por el contrario la especie más reductora será la que tenga un menor potencial de reducción. En este caso el par Mg^{2+}/Mg .

b) $1 \times (\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}) \quad E^0 = -0,14\text{ V}$

$2 \times (\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}) \quad E^0 = 0,80\text{ V}$

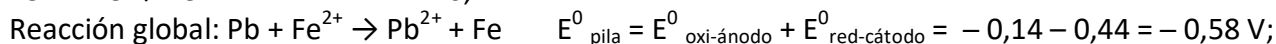
Reacción global: $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag} \quad E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = 0,80 - 0,14 = 0,66\text{ V}$

Como $E^0 > 0$ y $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \rightarrow \Delta G^0 < 0 \rightarrow$ Reacción espontánea y, por tanto, si se produce la deposición de la plata.

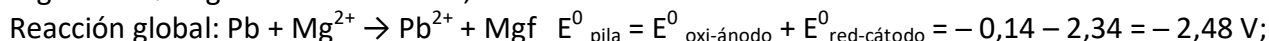
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \quad E^0 = -0,14\text{ V}$

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu} \quad E^0 = 0,34\text{ V}$

Reacción global: $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$ $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = -0,14 + 0,34 = 0,20 \text{ V}$
 Como $E^0 > 0$ y $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \rightarrow \Delta G^0 < 0 \rightarrow$ Reacción espontánea y, por tanto, si se produce la deposición del cobre.

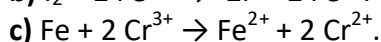
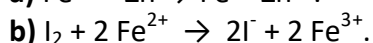
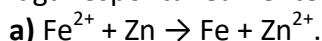


Como $E^0 < 0$ y $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \rightarrow \Delta G^0 > 0 \rightarrow$ Reacción no espontánea y, por tanto, no se produce la deposición del hierro.



Como $E^0 < 0$ y $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \rightarrow \Delta G^0 > 0 \rightarrow$ Reacción no espontánea y, por tanto, no se produce la deposición del magnesio.

7.- Considerando condiciones estándar a 25 °C, justifique cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles sólo pueden llevarse a cabo por electrólisis:



Datos: $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,42 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$.

Se producirán espontáneamente aquellas en las que $E^0_{\text{pila}} > 0$ ya que teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre y el valor y signo de E^0_{pila} ($\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{pila}}$) podemos establecer que para que la reacción sea espontánea debe cumplirse que si $E^0_{\text{pila}} > 0$, supone que $\Delta G^0 < 0$.

a) $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$. $E^0_{\text{pila}} = -0,44 + 0,77 = 0,33 \text{ V}$. El proceso se lleva a cabo de forma espontánea.

b) $\text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$. $E^0_{\text{pila}} = 0,53 - 0,77 = -0,24 \text{ V}$. El proceso se lleva a cabo mediante electrólisis.

c) $\text{Fe} + 2 \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cr}^{2+}$. $E^0_{\text{pila}} = 0,44 - 0,42 = 0,02 \text{ V}$. El proceso se lleva a cabo de forma espontánea.

8.- Se realiza la electrodeposición completa de la plata que hay en 2 L de una disolución de AgNO_3 . Si fue necesaria una corriente de 1'86 amperios durante 12 minutos, calcule:

a) La molaridad de la disolución de AgNO_3

b) Los gramos de plata depositados en el cátodo. Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: $\text{Ag} = 108$.

a) Toda la plata que se deposite en el cátodo (donde se produce la reducción: $\text{Ag}^+ + 1e \rightarrow \text{Ag}$) proviene del nitrato de plata. Los moles de plata depositados son:

$$n = \frac{Q}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{1,86 \cdot 12 \cdot 60}{96500 \cdot 1} = 0,014 \text{ mol Ag} \rightarrow [\text{AgNO}_3] = \frac{0,014 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) $0,014 \text{ mol Ag} \cdot \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,5 \text{ g de Ag}$

9.- Calcule:

a) Los gramos de cinc depositados en el cátodo al pasar una corriente de 1'87 amperios durante 42'5 minutos por una disolución acuosa de Zn^{2+} .

b) El tiempo necesario para producir 2'79 g de I_2 en el ánodo al pasar una corriente de 1'75 amperios por una disolución acuosa de KI.

Datos: $F = 96500$ C. Masas atómicas: $Zn = 65'4$; $I = 127$.

a) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

$$n = \frac{Q}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{1,87 \cdot 42,5 \cdot 60}{96500 \cdot 2} = 0,025 \text{ mol Zn} \rightarrow 0,025 \text{ mol} \cdot \frac{65,4 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,6 \text{ g Zn}$$

b) $2I^{-} \rightarrow I_2 + 2e$

$$2,79 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{254 \text{ g}} = 0,011 \text{ mol } I_2 \rightarrow t = \frac{n \cdot F \cdot n^{\circ} e}{I} = \frac{0,011 \cdot 96500 \cdot 2}{1,75} = 1211 \text{ s}$$

10.- En el cátodo de una cuba electrolítica se reduce la especie $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} , en medio ácido. Calcule:

a) ¿Cuántos moles de electrones deben llegar al cátodo para reducir un mol de $Cr_2O_7^{2-}$?

b) Para reducir toda la especie $Cr_2O_7^{2-}$ presente en 20 mL de disolución, se requiere una corriente eléctrica de 2'2 amperios durante 15 minutos. Calcule la carga que se consume, expresada en Faraday, y deduzca cuál será la concentración inicial de $Cr_2O_7^{2-}$.

Datos: $F = 96500$ C.

a) $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^{+} + 6 e \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$. Por lo que por cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$ que se reduce se necesitan 6 moles de electrones.

b) La cantidad de electricidad que se requiere es

$$Q = I \cdot t = 2,2 \cdot 15 \cdot 60 = 1980 \text{ C, que expresada en Faraday es: } 1980 \text{ C} \cdot \frac{1 F}{96500 \text{ C}} = 0,02 F$$

$$n = \frac{Q}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{0,02 \cdot F}{F \cdot 6} = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{3,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,02 \text{ L}} = 0,17 \text{ M}$$

11.- Una corriente de 8 A atraviesa durante dos horas dos celdas electrolíticas conectadas en serie que contienen sulfato de aluminio la primera y un sulfato de cobre la segunda.

a) Calcule la cantidad de aluminio depositada en la primera celda.

b) Sabiendo que en la segunda celda se han depositado 18'95 g de cobre, calcule el estado de oxidación en que se encontraba el cobre.

Datos: $F = 96500$ C. Masas atómicas: $Al = 27$; $Cu = 63'5$.

a) $Al^{3+} + 3 e \rightarrow Al$

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{8 \cdot 2 \cdot 3600}{96500 \cdot 3} = 0,02 \text{ mol Al} \rightarrow 0,02 \text{ mol Al} \cdot \frac{27 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5,4 \text{ g de Al}$$

b) Los moles de cobre depositados con los 18,95 g son: $n = 18,95 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{63,5 \text{ g}} = 0,30 \text{ mol Cu}$

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} \rightarrow n^{\circ} e = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{8 \cdot 2 \cdot 3600}{0,30 \cdot 96500} = 2$$

Luego el estado de oxidación en el que se encontraba el cobre en el sulfato de cobre es Cu^{2+} .

12.- Al realizar la electrólisis de ZnCl_2 fundido, haciendo pasar durante cierto tiempo una corriente de 3 A a través de una celda electrolítica, se depositan 24,5 g de Zn metálico en el cátodo. Calcule:

a) El tiempo que ha durado la electrólisis.

b) El volumen de gas cloro liberado en el ánodo, medido a 25°C y 700 mmHg.

Datos: $F=96500 \text{ C}$. Masas atómicas. $\text{Zn}=65,4$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ánodo (oxidación): $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$

Cátodo (reducción): $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$

Ecuación global: $2 \text{Cl}^- + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Zn}$

a) Los moles de cinc depositados con los 24,5 g son: $n = 24,5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{65,4 \text{ g}} = 0,375 \text{ mol Zn}$

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} \rightarrow t = \frac{n \cdot F \cdot n^{\circ} e}{I} = \frac{0,37 \cdot 96500 \cdot 2}{3} = 24100 \text{ s}$$

b)

Según la estequiometría del proceso global, se deposita el mismo número de moles de cinc que se libera de cloro. Por tanto si se han producido 0,375 mol de Zn, se habrán liberado también 0,375 mol de Cl_2 que ocuparán un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,375 \cdot 0,082 \cdot 298}{700/760} = 9,95 \text{ L de } \text{Cl}_2$$

13. Dados los siguientes electrodos: $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}(\text{s})$; $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$ y $\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}(\text{s})$:

a) ¿Qué electrodos combinarías para construir una pila galvánica que aportara el máximo potencial? Indica el potencial que se generaría en esta combinación.

b) Escribe la reacción redox global para la pila formada con los electrodos de plata y plomo. Indica qué electrodo actuará como ánodo.

c) ¿Qué especie es la más oxidante?

Datos: $E^0(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.

a) La especie más oxidante será la que tenga un mayor potencial de reducción (ya que será también mayor su tendencia a oxidarse). En este caso el par Ag^+/Ag . Por el contrario la especie más reductora será la que tenga un menor potencial de reducción. En este caso el par Fe^{+2}/Fe .

1 x ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$) $E^0 = 0,44 \text{ V}$

2 x ($\text{Ag}^+ + 1e \rightarrow \text{Ag}$) $E^0 = 0,80 \text{ V}$

Reacción global: $\text{Fe} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ag}$ $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = 0,44 + 0,80 = 1,24 \text{ V}$

b) 1 x ($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e$) $E^0 = -0,14 \text{ V}$ Ánodo: Oxidación

2 x ($\text{Ag}^+ + 1e \rightarrow \text{Ag}$) $E^0 = 0,80 \text{ V}$

Reacción global: $\text{Pb} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Ag}$ $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi-ánodo}} + E^0_{\text{red-cátodo}} = -0,14 + 0,80 = 0,66 \text{ V}$

c) Ver apartado a)

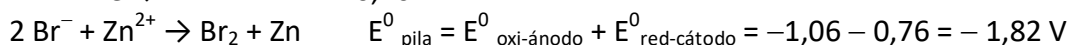
14. Responder razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Tiene el Zn^{2+} capacidad para oxidar el Br^- en condiciones estándar? Datos: $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$

b) Escriba, según el convenio establecido, la notación simbólica de la pila que se puede formar con los siguientes electrodos: $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; Cu^{2+}/Cu ($E^0 = 0,34 \text{ V}$).

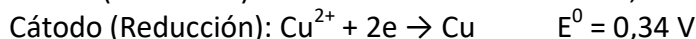
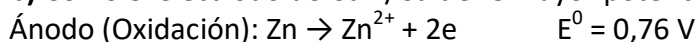
c) ¿Es capaz el Cr metálico de reducir al ión Pb^{2+} a plomo metálico? Datos: $E^0(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,89 \text{ V}$; $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

a)

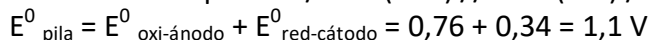


Se producirán espontáneamente aquellas en las que $E^0_{\text{pila}} > 0$ ya que teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre y el valor y signo de E^0_{pila} ($\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{pila}}$) podemos establecer que para que la reacción sea espontánea debe cumplirse que si $E^0_{\text{pila}} > 0$, supone que $\Delta G^0 < 0$. Luego esta reacción no será espontánea.

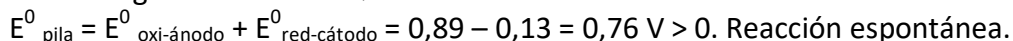
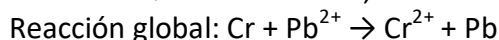
b) Como el electrodo de Cu^{2+}/Cu tiene mayor potencial de reducción actuará como cátodo.



Notación de la pila: $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) / \text{Cu}$



c) Las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:



15. Sabiendo el valor de los potenciales de los siguientes pares redox indique razonadamente si:

a) El Cu podría reducir el Fe^{3+} a Fe.

b) El Ni^{2+} podría reducir el Fe^{2+} a Fe.

c) El Zn podría reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}

Datos: $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,41 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,04 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Se producirán espontáneamente aquellas en las que $E^0_{\text{pila}} > 0$ ya que teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre y el valor y signo de E^0_{pila} ($\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{pila}}$) podemos establecer que para que la reacción sea espontánea debe cumplirse que si $E^0_{\text{pila}} > 0$, supone que $\Delta G^0 < 0$. Luego esta reacción no será espontánea.

a) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$. $E^0_{\text{pila}} = 0,04 + 0,34 = 0,38 \text{ V}$. El proceso se lleva a cabo de forma espontánea.

b) $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ni} + \text{Fe}$. $E^0_{\text{pila}} = -0,23 - 0,41 = -0,64 \text{ V}$. El proceso se lleva a cabo mediante electrólisis.

c) $Zn + 2 Fe^{3+} \rightarrow 2 Fe^{2+} + 2 Zn^{2+}$. $E^0_{pila} = 0,76 - 0,77 = -0,0$ V. El proceso no se lleva a cabo de forma espontánea.

16. En un electrodo tiene lugar la reducción de Fe^{+2} a Fe.

a) ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente de 0,0205 A por dicho electrodo a fin de obtener 6.93 g de Fe?

b) Si la intensidad de corriente aumenta al doble, ¿se obtendrá el doble de la masa de Fe en el mismo tiempo?

Datos: $F = 96500$ C; Masa atómica Fe = 55.8

a) $Fe^{2+} + 2 e \rightarrow Fe$ $n_{Fe} = \frac{6,93}{55,8} = 0,124$ mol Fe

$$t = \frac{n \cdot F \cdot n^{oe}}{I} = \frac{0,124 \cdot 96500 \cdot 2}{0,0205} = 1167$$
 s

b)

$$n = \frac{I \cdot t}{n^{oe} \cdot F} = \frac{0,041 \cdot 1167}{2 \cdot 96500} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \frac{55,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0138 \text{ g Fe}$$

No se obtiene el doble

17. Se hace pasar una corriente eléctrica de 6,5 amperios a través de una celda electrolítica que contiene NaCl fundido hasta que se obtiene 1,2 litros de Cl_2 , medido en condiciones normales. Calcule:

a) El tiempo que ha durado la electrólisis.

b) La masa de sodio depositado en el cátodo durante ese tiempo.

Datos: $F = 96500$ C; masa atómica: Na = 23

a) Ánodo (oxidación): $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

$$1,2 \text{ L } Cl_2 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ L en CN}} = 0,054 \text{ mol } Cl_2$$

$$t = \frac{n \cdot F \cdot n^{oe}}{I} = \frac{0,054 \cdot 96500 \cdot 2}{6,5} = 1590$$
 s

b) $Na^+ + 1 e \rightarrow Na$. Reacción global: $2 Cl^- + 2 Na^+ \rightarrow Cl_2 + 2 Na$

Según la estequiometría del proceso global, se deposita el doble número de moles de sodio que se libera de cloro. Por tanto si se han producido 0,054 mol de Cl_2 , se habrán liberado:

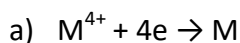
$$0,054 \text{ mol } Cl_2 \cdot \frac{2 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol } Cl_2} \cdot \frac{23 \text{ g}}{1 \text{ mol Na}} = 2,484 \text{ g Na}$$

18. La fórmula de un cloruro metálico es MCl_4 . Se realiza la electrólisis a una disolución de dicho cloruro haciendo pasar una corriente eléctrica de 1,81 amperios durante 25,6 minutos, obteniéndose 0,53 g de metal. Calcule:

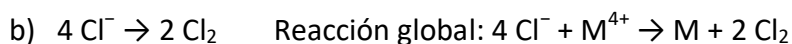
a) Masa atómica del metal.

b) El volumen de Cl_2 que se obtendrá en el ánodo, medido en condiciones normales.

Dato: $F = 96500$ C.



$$n = \frac{I \cdot t}{n^{\circ}e \cdot F} = \frac{1,81 \cdot 25,6 \cdot 60}{4 \cdot 96500} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol } M \rightarrow \text{Masa molar} = \frac{m}{n} = \frac{0,53}{7,2 \cdot 10^{-3}} = 73,6 \text{ g/mol}$$



Según la estequiometría del proceso global, por cada mol de M, se depositan 2 moles de Cl_2 . Por tanto si se han producido $7,2 \cdot 10^{-3}$ mol de M, se habrán liberado también $2 \cdot 7,2 \cdot 10^{-3} = 0,0144$ mol de Cl_2 que ocuparán un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0144 \cdot 0,082 \cdot 273}{1} = 0,322 \text{ L de } Cl_2$$

P.A.U. 2016

19. Se desea construir una pila en la que el cátodo está constituido por el electrodo Cu^{2+}/Cu . Para el ánodo se dispone de los electrodos: Al^{3+}/Al y I_2/I^{-}

a) Razone cuál de los dos electrodos se podrá utilizar como ánodo.

b) Identifique las semirreacciones de oxidación y reducción de la pila.

c) Calcule el potencial estándar de la pila.

Datos: $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$; $E^{\circ}(Al^{3+}/Al) = -1,67 \text{ V}$; $E^{\circ}(I_2/I^{-}) = 0,54 \text{ V}$

a) Actuará como ánodo el electrodo que tenga un potencial de reducción menor ya que en el ánodo se produce la oxidación en este caso el electrodo de aluminio.

b) Ánodo: Semirreacción de oxidación: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e$ $E^{\circ}_{\text{oxi.}} = 1,67 \text{ V}$

Cátodo: Semirreacción de reducción: $Cu^{2+} + 2 e \rightarrow Cu$ $E^{\circ}_{\text{red.}} = 0,34 \text{ V}$

c) $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{oxi.ánodo}} + E^{\circ}_{\text{red.cátodo}} = 1,67 + 0,34 = 2,01 \text{ V}$

20. Se dispone de una pila con dos electrodos de Cu y Ag sumergidos en una disolución 1M de sus respectivos iones, Cu^{2+} y Ag^{+} . Conteste razonadamente sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) El electrodo de plata es el cátodo y el de cobre el ánodo.

b) El potencial de la pila es de 1,14V.

c) En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.

Datos: $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$

a) Verdadero ya que si combinamos una pareja de electrodos para construir una pila, el que tenga un potencial de reducción mayor actuará como cátodo (ya que mayor será su tendencia a reducirse).

b) Falso.

Ánodo, (Oxidación): $Ag \rightarrow Ag^{+} + 1 e$ $E^{\circ}_{\text{oxi.}} = -0,34 \text{ V}$

Cátodo, (Reducción): $Cu^{2+} + 2 e \rightarrow Cu$ $E^{\circ}_{\text{red.}} = 0,80 \text{ V}$

Reacción global: $2 Ag + Cu^{2+} \rightarrow 2 Ag^{+} + Cu$ $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} = -0,34 + 0,80 = 0,46 \text{ V}$

c) Falso. En el ánodo tiene lugar el proceso de oxidación del reductor.

21. La notación de una pila es: $Cd(s)/Cd^{+2}(ac), 1M//Cu^{+2}(ac), 1M/Cu(s)$

a) Escriba e identifique las semirreacciones de oxidación y reducción.

- b) Escriba la ecuación neta que tiene lugar e identifique las especies oxidante y reductora.
 c) Si el voltaje de la pila es $E^{\circ}_{pila} = 0,74 \text{ V}$, ¿Cuál es el potencial de reducción estándar del electrodo Cd^{2+}/Cd ?

Dato: $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$

- a) Semirreacción oxidación (Ánodo): $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{ e}$
 Semirreacción reducción (Cátodo): $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Cu}$.
- b) Ecuación neta: $\text{Cd} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{s})$ Oxidante: Cu^{2+} ; Reductor: Cd
- c)

$$E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{\text{oxi.ánod}} + E^{\circ}_{\text{red.catód}} \rightarrow 0,74 = E^{\circ}_{\text{oxi.}} + 0,337 \rightarrow E^{\circ}_{\text{oxi.ánod}} = 0,74 - 0,337 = 0,403 \text{ V}$$

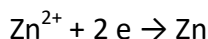
$$\rightarrow E^{\circ}_{\text{red.}} = -0,403 \text{ V}$$

22. a) El cinc metálico puede reaccionar en medio ácido oxidándose a Zn^{2+} , según la siguiente reacción redox espontánea: $\text{Zn} + 2 \text{ H}^{+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ ¿Qué volumen de hidrógeno medido a 700 mm de Hg y 77°C, se desprenderá si se disuelven completamente 0,5 moles de cinc?
 b) Cuando se realiza la electrolisis de una disolución de una sal de Zn^{2+} aplicando durante 2 horas una intensidad de 1,5 A, se depositan en el cátodo 3,66 g de metal. Calcule la masa atómica del cinc. Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C}$

a)

$$0,5 \text{ mol Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,5 \text{ mol H}_2 \rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,5 \cdot 0,082 \cdot 350}{700/760} = 15,58 \text{ L H}_2$$

b)



$$M = \frac{m \cdot Z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{3,66 \cdot 2 \cdot 96500}{1,5 \cdot 2 \cdot 3600} = 65,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \rightarrow M = 65,4$$

23. a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa de iones Cu^{2+} 0,1 M ¿Cuánto tiempo tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico?

b) Determine el volumen de Cl_2 gaseoso, medido a 27°C y 1 atm, que se desprenderá en el ánodo durante la electrolisis de una disolución de un cloruro metálico, aplicando una corriente de 4 A de intensidad durante 15 minutos.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Masa atómicas $\text{Cu} = 63,5$; $\text{Cl} = 35,5$.

a) $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Cu}$

$$0,25 \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,025 \text{ mol} \rightarrow t = \frac{F \cdot n^{\circ} \text{ e} \cdot n^{\circ} \text{ moles}}{I} = \frac{96500 \cdot 2 \cdot 0,025}{1,5} = 3216,7 \text{ s}$$

b) $\text{Cl}^{-} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Cl}_2$. Determinamos la cantidad de cloro liberada:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z} = \frac{4 \cdot 900 \cdot 71}{96500 \cdot 2} = 1,32 \text{ g Cl}_2 \rightarrow n = \frac{1,32}{71} = 0,019 \text{ mol Cl}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{0,019 \cdot 0,082 \cdot 300}{1} = 0,46 \text{ L Cl}_2$$

PEBAU 2017

24. Utilizando los datos que se facilitan, indique razonadamente, si:

a) El Mg(s) desplazará al Pb^{2+} en disolución acuosa.

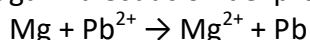
b) El estaño reaccionará con una disolución acuosa de HCl 1 M disolviéndose.

c) El SO_4^{2-} oxidará al Sn^{2+} en disolución ácida a Sn^{4+} .

DATOS: $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.356 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.125 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0.154 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.137 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{g})) = +0.170 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$

a) Supongamos que el proceso tiene lugar. La ecuación del proceso sería:



La ecuación global del proceso sería la suma de los procesos anódico y catódico:

(-) Ánodo (oxidación): $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{ e}^-$ $E^\circ_{\text{oxi.ánodo}} = 2,356 \text{ V}$

(+) Cátodo Reducción: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Pb}$ $E^\circ_{\text{red.cátodo}} = -0,125 \text{ V}$

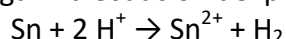
Reacción global: $\text{Mg} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Pb}$ $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{oxi.ánodo}} + E^\circ_{\text{red.cátodo}} = 2,356 - 0,125 = 2,231 \text{ V}$

Como $E^\circ_{\text{pila}} > 0$, la variación de energía libre estándar, $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{\text{pila}} < 0$ por lo que el proceso es espontáneo y el Mg desplazará al Pb^{2+} en disolución acuosa.

También se puede razonar diciendo que la especie más oxidante será la que tenga un mayor potencial de reducción (ya que será también mayor su tendencia a oxidarse).

Como $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,125 \text{ V} > E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,356 \text{ V}$, el Pb^{2+} oxida al Mg (s) hasta Mg^{2+} y el Pb^{2+} se reduce hasta Pb.

b) Supongamos que el proceso tiene lugar. La ecuación del proceso sería:



La ecuación global del proceso sería la suma de los procesos anódico y catódico:

(-) Ánodo (oxidación): $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$ $E^\circ_{\text{oxi.ánodo}} = 0,137 \text{ V}$

(+) Cátodo Reducción: $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ_{\text{red.cátodo}} = 0,0 \text{ V}$

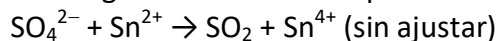
Reacción global: $\text{Sn} + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2$ $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{oxi.ánodo}} + E^\circ_{\text{red.cátodo}} = 0,137 + 0,0 = 0,137 \text{ V}$

Como $E^\circ_{\text{pila}} > 0$, la variación de energía libre estándar, $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{\text{pila}} < 0$ por lo que el proceso es espontáneo y el Sn reaccionará con una disolución acuosa 1 M de HCl.

También se puede razonar diciendo que la especie más oxidante será la que tenga un mayor potencial de reducción (ya que será también mayor su tendencia a oxidarse).

Como $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V} > E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,137 \text{ V}$, el estaño metálico en medio ácido (H_3O^+) se oxida hasta Sn^{2+} y se desprende H_2 .

c) Supongamos que el proceso tiene lugar. La ecuación del proceso sería:



La ecuación global del proceso sería la suma de los procesos anódico y catódico:

(-) Ánodo (oxidación): $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{ e}^-$ $E^\circ_{\text{oxi.ánodo}} = -0,154 \text{ V}$

(+) Cátodo Reducción: $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ $E^\circ_{\text{red.cátodo}} = 0,170 \text{ V}$

Reacción global: $\text{Sn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{oxi.ánodo}} + E^\circ_{\text{red.cátodo}} = -0,154 + 0,170 = 0,016 \text{ V}$

Como $E^\circ_{\text{pila}} > 0$, la variación de energía libre estándar, $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{\text{pila}} < 0$ por lo que el proceso es espontáneo y el SO_4^{2-} oxidará al Sn^{2+} en disolución ácida.

También se puede razonar diciendo que la especie más oxidante será la que tenga un mayor potencial de reducción (ya que será también mayor su tendencia a oxidarse).

Como $E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,170 \text{ V} > E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,154 \text{ V}$, el SO_4^{2-} oxida al Sn^{2+} hasta Sn^{4+} y el SO_4^{2-} se reduce hasta SO_2 .

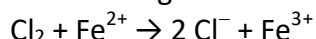
25. A partir de los siguientes datos: $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$

a) Indique, razonando la respuesta, si el Cl_2 puede o no oxidar el catión Fe(II) a Fe(III) .

b) Calcule la fuerza electromotriz (ΔE^0) de la siguiente pila: $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) || \text{H}^+(\text{ac}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$

c) Si el voltaje de la siguiente pila: $\text{Cd(s)} | \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) || \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) | \text{Cu(s)}$, es $\Delta E^0 = 0,743 \text{ V}$, ¿Cuál es el valor del potencial estándar de reducción del electrodo Cd^{2+}/Cd ?

a) Se nos pregunta si la siguiente reacción tiene lugar:



La ecuación global del proceso sería la suma de los procesos anódico y catódico:

(-) Ánodo (Oxidación): $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}$ $\times 2$ $E^0_{\text{oxi.ánodo}} = -0,77 \text{ V}$

(+) Cátodo (Reducción): $\text{Cl}_2 + 2 \text{ e} \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ $E^0_{\text{red.cátodo}} = 1,36 \text{ V}$

Reacción global: $\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$ $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi.ánodo}} + E^0_{\text{red.cátodo i.}} = -0,77 + 1,36 = 0,59 \text{ V}$

Como $E^0_{\text{pila}} > 0$, la variación de energía libre estándar, $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{pila}} < 0$ por lo que el proceso es espontáneo y el Cl_2 oxidará al Fe^{2+} a Fe^{3+} .

También se puede razonar diciendo que la especie más oxidante será la que tenga un mayor potencial de reducción (ya que será también mayor su tendencia a oxidarse).

Como $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} > E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$, el Cl_2 oxida al Fe^{2+} hasta Fe^{3+} y el Cl_2 se reduce hasta Cl^- .

b)

(-) Ánodo (Oxidación): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}$ $E^0_{\text{oxi.ánodo}} = 0,76 \text{ V}$

(+) Cátodo (Reducción): $2 \text{H}^+ + 2 \text{ e} \rightarrow \text{H}_2$ $E^0_{\text{red.cátodo}} = 0,0 \text{ V}$

Reacción global: $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi.ánodo}} + E^0_{\text{red.cátodo i.}} = 0,76 + 0,0 = 0,76 \text{ V}$

c)

(-) Ánodo (Oxidación): $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{ e}$ $E^0_{\text{oxi.ánodo i.}} = x \text{ V}$

(+) Cátodo (Reducción): $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Cu}$ $E^0_{\text{red.cátodo}} = 0,34 \text{ V}$

$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi.ánodo}} + E^0_{\text{red.cátodo}} \rightarrow 0,743 = E^0_{\text{oxi.ánodo}} + 0,34 \rightarrow E^0_{\text{oxi.ánodo}} = 0,743 - 0,34 = 0,403 \text{ V}$. Este es el potencial de oxidación, por lo que el potencial de reducción (que es el que nos preguntan) será:

$E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,403 \text{ V}$

26. Se construye una celda electrolítica colocando NaCl fundido en un vaso de precipitados con dos electrodos inertes de platino. Dicha celda se une a una fuente externa de energía eléctrica que produce una intensidad de 6 A durante 1 hora .

a) Indique los procesos que tienen lugar en la celda y calcule su potencial estándar.

b) Calcule la cantidad de producto obtenido en cada electrodo de la celda. Determine la cantidad en gramos si el producto es sólido y el volumen en litros a 0°C y 1 atm si es un gas.

DATOS: Masas atómicas: $\text{Na} = 23$; $\text{Cl} = 35,5$; $E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $F = 96500 \text{ C/mol e}^-$

a)

Ánodo (oxidación): $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}$

Cátodo (reducción): $\text{Na}^+ + 1 \text{ e} \rightarrow \text{Na (s)}$

Reacción global: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$

$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{oxi.ánodo}} + E^0_{\text{red.cátodo}} = -2,71 + (-1,36) = -4,07 \text{ V}$.

Como $E^0 < 0$ y $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \rightarrow \Delta G^0 > 0 \rightarrow$ Reacción no espontánea y, por tanto, para que se produzca la electrólisis es necesario comunicar una diferencia de potencial mayor de 4,07 V.

b)

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{6 \cdot 3600}{96500 \cdot 1} = 0,224 \text{ mol Na} \rightarrow 0,224 \text{ mol Na} \cdot \frac{23 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5,15 \text{ g de Na}$$

De acuerdo con la estequiometría del proceso, por cada 2 mol de Na depositado se libera 1 mol de Cl_2 , por lo que el volumen del mismo en condiciones normales será:

$$0,224 \text{ mol Na} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol Na}} \cdot \frac{22,4 \text{ L en c.n.}}{1 \text{ mol Cl}_2} = 2,51 \text{ L de Cl}_2$$

27. Calcule la magnitud indicada para cada una de las siguientes electrólisis.

a) La masa de Zn depositada en el cátodo al pasar una corriente de 1,87 A durante 42,5 min por una disolución acuosa concentrada de Zn^{2+} .

b) El tiempo necesario para producir 2,79 g de I_2 , en el ánodo al pasar una corriente de 1,75 A por una disolución acuosa concentrada de KI.

DATOS: Masas atómicas: Zn = 65,4; I = 127; 1 Faraday = 96500 C/mol e^- .

a) $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{1,87 \cdot 42,5 \cdot 60}{96500 \cdot 2} = 0,025 \text{ mol Zn} \rightarrow 0,025 \text{ mol Zn} \cdot \frac{65,4 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,63 \text{ g de Zn}$$

También pueden hacerlo directamente:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{F \cdot n^{\circ} e} = \frac{65,4 \cdot 1,87 \cdot 42,5 \cdot 60}{96500 \cdot 2} = 1,63 \text{ g Zn}$$

b) $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 e^-$

$$2,79 \text{ g I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{254 \text{ g}} = 0,011 \text{ mol I}_2 \rightarrow t = \frac{n \cdot F \cdot n^{\circ} e}{I} = \frac{0,011 \cdot 96500 \cdot 2}{1,75} = 1211 \text{ s}$$

También lo pueden hacer directamente:

$$t = \frac{m \cdot F \cdot n^{\circ} e}{M \cdot I} = \frac{2,79 \cdot 96500 \cdot 2}{254 \cdot 1,75} = 1211 \text{ s}$$

28. Cuando se electroliza cloruro de litio fundido se obtiene Cl_2 gaseoso y Litio sólido. Si inicialmente se dispone de 15 gramos de LiCl,

a) ¿Qué intensidad de corriente será necesaria para descomponerlo totalmente en 2 horas?

b) ¿Qué volumen de gas cloro, medido a 23°C y 755 mmHg, se obtendrá en la primera media hora del proceso?

DATOS: Masas atómicas: Li = 7; Cl = 35,5; R = 0,082 atm.L/mol.K; 1 Faraday = 96500 C/mol e^- .

a) Cátodo (reducción): $\text{Li}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Li (s)}$

Ánodo (oxidación): $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$

Reacción global: $2 \text{Li}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Li} + \text{Cl}_2$

$$n_{Li} = \frac{15 \text{ g}}{42,5 \text{ g/mol}} = 0,35 \text{ mol Li} \rightarrow I = \frac{n \cdot F \cdot n^{\circ}e}{t} = \frac{0,35 \cdot 96500 \cdot 1}{2 \cdot 3600} = 4,73 \text{ A}$$

También se puede razonar teniendo en cuenta que como por cada mol de Li hace falta 1 mol de electrones, los 0,35 mol de Li necesitarán 0,35 mol de electrones. Por lo tanto:

$$I = \frac{\text{carga}}{\text{tiempo}} = \frac{0,35 \cdot 96500}{2 \cdot 3600} = 4,73 \text{ A}$$

b)

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot n^{\circ}e} = \frac{4,73 \cdot 1800}{96500 \cdot 2} = 0,044 \text{ mol Cl}_2 \rightarrow V = \frac{0,044 \cdot 0,082 \cdot 296}{755/760} = 1,08 \text{ L Cl}_2$$

También se puede razonar teniendo en cuenta que en media hora, la carga que ha pasado por la cuba es: $Carga = Intensidad \cdot tiempo = 4,73 \cdot 1800 = 8514 \text{ C}$

Como para obtener 1 mol de Cl_2 hacen faltan 2 moles de electrones ($2 \cdot 96500 \text{ C}$), la carga que ha pasado en la media hora liberará:

$$\frac{8514 \text{ C}}{2 \cdot 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol Cl}_2}} = 0,044 \text{ mol Cl}_2 \rightarrow V = \frac{0,044 \cdot 0,082 \cdot 296}{755/760} = 1,08 \text{ L Cl}_2$$

PEVAU 2018

29. Los electrodos de aluminio y cobre de una pila galvánica se encuentran en contacto con una disolución de Al^{3+} y Cu^{2+} en una concentración 1M.

a) Escriba e identifique las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo.

b) Calcule la f.e.m. de la pila y escriba su notación simplificada.

c) Razone si alguno de los dos metales produciría H_2 (g) al ponerlo en contacto con ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Datos: $E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Sol.: b) $2,01 \text{ V}$, $\text{Al} / \text{Al}^{3+} (1 \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) / \text{Cu}$; c) Al

30. Los potenciales normales de reducción de Sn^{2+}/Sn y Cu^{2+}/Cu son $-0,14 \text{ V}$ y $0,34 \text{ V}$, respectivamente. Si con ambos electrodos se construye una pila:

a) Escriba e identifique las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo.

b) Dibuje un esquema de la misma, señalando el sentido en el que se mueven los electrones.

c) Calcule la f.e.m. de la pila.

Sol.: b) $\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (1 \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) / \text{Cu}$, e^- : ánodo \rightarrow cátodo; $0,48 \text{ V}$

31. a) Determine la intensidad de corriente que hay que aplicar a una muestra de 0,1 kg de bauxita que contiene un 60% de Al_2O_3 para la electrolisis total hasta aluminio en un tiempo de 10 h.

b) ¿Cuántos gramos de aluminio se depositan cuando han transcurrido 30 minutos si la intensidad es 10 A?

Datos: $F = 96500 \text{ C/mol}$. Masas atómicas relativas $\text{Al}=27$; $\text{O}=16$

Sol.: $0,47 \text{ A}$; $1,68 \text{ g Al}$

32. Se lleva a cabo la electrolisis de ZnBr_2 fundido.

a) Calcule cuánto tiempo tardará en depositarse 1 g de Zn si la corriente es de 10 A.

b) Si se utiliza la misma intensidad de corriente en la electrolisis de una sal fundida de vanadio y se depositan 3,8 g de este metal en 1 h, ¿cuál será la carga del ion vanadio en esta sal?

Datos: $F = 96500 \text{ C/mol}$. Masas atómicas relativas $V=50,9$; $Zn=65,4$

Sol.: 291,5 s; + 5

33. El principal método de obtención del aluminio comercial es la electrolisis de las sales de Al^{3+} fundidas.

a) ¿Cuántos culombios deben pasar a través del fundido para depositar 1 kg de aluminio?

b) Si una cuba electrolítica industrial de aluminio opera con una intensidad de corriente de $4 \cdot 10^4 \text{ A}$, ¿cuánto tiempo será necesario para producir 1 kg de aluminio?

Datos: $F = 96500 \text{ C/mol}$. Masa atómica relativa $\text{Al}=27$

Sol.: $1,07 \cdot 10^6 \text{ C}$; 267,8 s

PEVAU 2019

34. Una pila galvánica tiene electrodos de cobre y cinc en disoluciones 1 M de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} .

a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.

b) Calcule la f.e.m. de la pila y escriba su notación simplificada.

c) Razone si alguno de los dos metales produciría hidrógeno gaseoso al ponerlo en contacto con ácido sulfúrico. Potenciales estándar de reducción: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; y $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

Sol.: b) 1,1 V, $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) / \text{Cu} ; \text{Zn}$.

35. Explique, mediante las correspondientes reacciones, qué sucede cuando en una disolución de sulfato de hierro(II) se introduce una lámina de:

a) Cobalto.

b) Zinc.

c) ¿Y si la disolución fuese de nitrato de hierro(II)?

Potenciales estándar de reducción: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,40\text{V}$; $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28\text{V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$

Sol.: Nada; Se disuelve; Igual.

36. Se electroliza una disolución acuosa de NiCl_2 pasando una corriente de 0,1 A durante 20 horas. Calcule:

a) La masa de níquel depositada en el cátodo.

b) El volumen de dicloro, medido a 760 mmHg y 0 °C, que se desprende en el ánodo.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C}$; masa atómica relativa $\text{Ni}=58,7$.

Sol.: 2,19 g; 0,83 L.

37. Se hace pasar a través de 1 L de disolución 0,1 M de AgNO_3 una corriente de 0,5 A durante 2 horas. Calcule:

a) La masa de plata que se deposita en el cátodo.

b) Los moles de ion plata que quedan en la disolución, una vez finalizada la electrólisis.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$; masa atómica relativa: $\text{Ag} = 108$.

Sol.: 4,03 g; 0,063 mol.

38. a) Calcule la carga eléctrica necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en 1 L de disolución 0,1 M de AuCl_3 .

b) ¿Qué volumen de Cl_2 , medido a la presión de 740 mmHg y 25 °C, se desprenderá en el ánodo?

Datos: $F = 96500 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; masas atómicas relativas $\text{Cl}=35,5$ y $\text{Au}=197$.

Sol.: 28950 C; 3,76 L.

PEVAU 2020

39.- Se construye una pila introduciendo en las semiceldas correspondientes un electrodo de oro y un electrodo de cadmio.

a) Escriba las semirreacciones y la reacción global que tendrá lugar en dicha pila.

b) Indique la sustancia que se oxida, la que se reduce, la oxidante y la reductora.

c) Escriba la notación de la pila y determine el valor de su fuerza electromotriz.

Datos: $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,42 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$.

Sol.: c) $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (1 \text{ M}) // \text{Au}^{3+} (1\text{M}) / \text{Au}$ $E^\circ_{\text{pila}} = 1,82 \text{ V}$

40.- Se desea construir una pila en la que el cátodo está constituido por el electrodo Ni^{2+}/Ni . Para el ánodo se dispone de los electrodos: Pb^{2+}/Pb y Al^{3+}/Al .

a) Razone cuál de los dos electrodos se podrá utilizar como ánodo.

b) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción, identificando en qué electrodo de la pila se producen.

c) Calcule el potencial estándar de la pila y escriba su notación simplificada.

Datos: $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$.

Sol.: Al^{3+}/Al ; c) $\text{Al} / \text{Al}^{3+} (1 \text{ M}) // \text{Ni}^{2+} (1\text{M}) / \text{Ni}$ $E^\circ_{\text{pila}} = 1,41 \text{ V}$

41.- a) Dibuje el esquema de una pila constituida por el electrodo de níquel sumergido en una disolución 1 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de plata sumergido en una disolución 1 M de AgNO_3 , indicando el sentido de la corriente.

b) Justifique si reaccionará el cloro gaseoso, Cl_2 , con una disolución que contiene iones fluoruro, F^- .

c) Calcule la f.e.m. de una pila electroquímica cuya notación es:



Datos: $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,86 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,34 \text{ V}$.

Sol.: b) No; c) 2,68 V

42.- Mediante la electrolisis de sales fundidas se pueden obtener metales puros.

a) Escribiendo la semirreacción que tiene lugar en el cátodo, calcule los moles de electrones necesarios para depositar 25,0 g de níquel metálico a partir de sulfato de níquel(II), NiSO_4 , fundido.

b) Determine la masa atómica del cobre si, al hacer pasar una corriente de 10 A durante 45 minutos por sulfato de cobre(II), CuSO_4 , se depositan 8,9 g de cobre.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$; Masa atómica relativa: $\text{Ni} = 58,7$.

Sol.: 0,86 moles; 63,6

43.- Al pasar una corriente eléctrica por cloruro de cobalto (II), CoCl_2 , fundido se desprende dicloro en el ánodo y se deposita cobalto en el cátodo. Calcule:

a) La intensidad de corriente que se necesita para depositar 8,42 g de Co a partir de CoCl_2 fundido en 30 minutos.

b) El volumen de dicloro gaseoso, medido a 15 °C y 740 mmHg, que se desprende en el ánodo.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; Masas atómicas relativas: Cl = 35,5, Co = 59.

Sol.: 15 A; 3,4 L.

Nota: Las soluciones son solo orientativas. Puede tener errores de transcripción y/o cálculo.