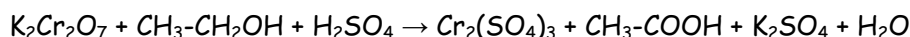


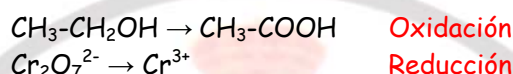
**PROBLEMAS TEMA VIII: ELECTROQUIMICA**

1.- Ajuste por el método del ión electrón la siguiente ecuación: Dicromato potásico + etanol + ácido sulfúrico da sulfato de cromo (III) + ácido etanóico + sulfato potásico + agua.

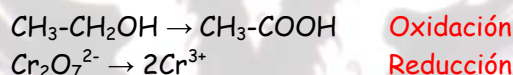
La reacción a ajustar es:



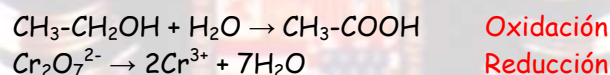
1) y 2) Identificamos las especies en las que cambia el número de oxidación y escribimos las semirreacciones.



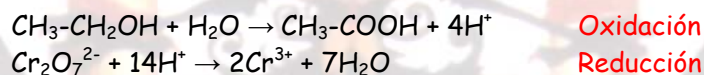
3) Ajustamos todo menos el oxígeno y el hidrógeno.



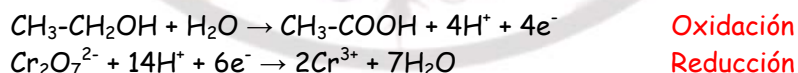
4) Ajustamos el Oxígeno sumando Agua en el miembro en el que no hay oxígeno o falta.



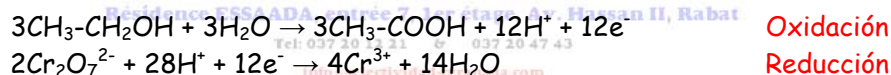
5) Ajustamos el Hidrógeno añadiendo H^+ porque estamos en medio ácido.



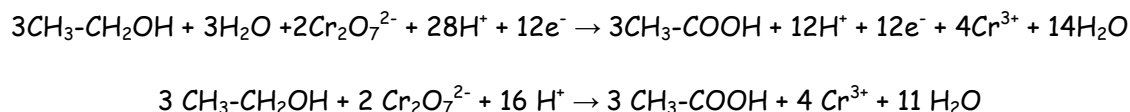
6) Ajustamos las cargas:



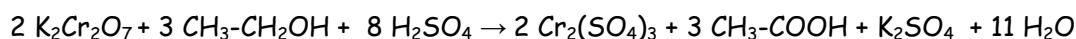
7) Equilibramos los electrones (multiplicando en cruz):



8) Sumamos ambas ecuaciones y simplificamos lo que se pueda:

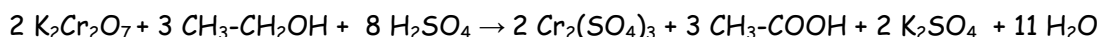


9) Escribimos la reacción molecular:





10) Ajustamos por tanteo lo que quede sin ajustar: (en este caso el Potasio)

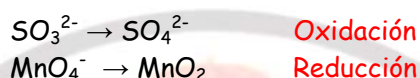


2.- Dada la reacción $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$

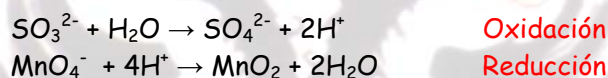
a) Ajustar por el método del ión-electrón.

b) Indicar la especie que se oxida, la que se reduce, el oxidante y el reductor.

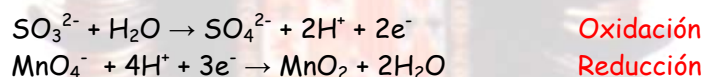
Escribimos las dos semirreacciones:



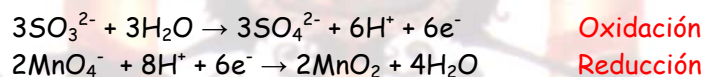
Ajustamos oxígenos e hidrógenos:



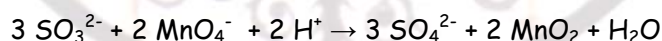
Ajustamos las cargas:



Equilibramos las cargas: (multiplicando en cruz)



Sumamos ambas ecuaciones y simplificamos:



El oxidante es el MnO_4^- , por tanto se reduce.

El reductor es el SO_3^{2-} , por tanto se oxida.

3.- Se tiene una disolución de ácido nítrico del 27% de riqueza y densidad 1,16 g/ml, que se va a emplear como ácido (a) o bien como oxidante (b) reduciéndose en el proceso a NO.

- ¿Cuál sería su molaridad en cada uno de los casos?.
- ¿Cuál es su normalidad en cada uno de los casos?.
- ¿Qué cantidad de este ácido reaccionaría con 2g de NaOH?

100 ml de disolución tendrán una masa de: $m = V \cdot d = 100 \text{ ml} \cdot 1,16 \text{ g/ml} = 116 \text{ g}$, como tiene un 27% de riqueza: $m = 116 \text{ g} \cdot \frac{27}{100} = 31,32 \text{ g}$. Por tanto en 100 ml de disolución de 27% de riqueza hay 31,32 gramos de ácido nítrico puro.



Calculamos el número de moles: $n = \frac{m}{P_m} = \frac{31,32g}{63} = 0,497 mol$

Por tanto la molaridad del ácido nítrico es: $M = \frac{n}{V} = \frac{0,497 mol}{0,1} = 4,97 mol/l$

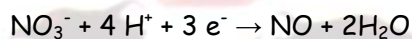
Así que en ambos casos, la molaridad del ácido nítrico es la misma.

La normalidad es igual a la molaridad por la valencia, por tanto vamos a calcular la valencia del N en ambos casos.

En el caso de que Actúe como ácido es el número de H que puede ganar o perder, por tanto 1:

$$N = M \cdot val = 4,97 \cdot 1 = 4,97N$$

En el caso de que sea un oxidante, vamos a ver cuantos electrones gana:



Por tanto:

$$N = M \cdot val = 4,97 \cdot 3 = 14,91N$$

Sabemos que las reacciones de neutralización se realizan equivalente a equivalente, por tanto vamos a calcular el número de equivalentes de NaOH que hay en 2 gr.

El peso molecular del NaOH = 23+1+16 = 40 g/mol, como la valencia es 1, su peso equivalente también es 40 g/eq

Calculamos el nº de equivalentes: $n^\circ eq = \frac{m}{P_{eq}} = \frac{2}{40} = 0,05eq.$

Así que para neutralizar 2g de NaOH necesitamos 0,05 equivalentes de Ácido Nítrico.

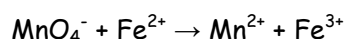
Para calcular el volumen de ácido necesario para neutralizar 0,05 eq, utilizamos: $n^\circ eq = N \cdot V$, de donde $V = \frac{n^\circ eq}{N} = \frac{0,05eq}{14,91eq/l} = 3,35ml$

4.- En disolución acuosa y medio ácido el ión permanganato oxida al ión hierro (II) a ión hierro (III). En este proceso el ión permanganato se reduce a ión Manganoso (II).

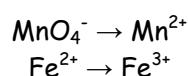
a) Ajuste la correspondiente ecuación iónica por el medio del ión-electrón.

b) Calcule la concentración de una disolución de sulfato de hierro (II), expresada en mol/l, si 10 ml de esta disolución han consumido 22,3 ml de una disolución de permanganato potásico de concentración 0,02 M.

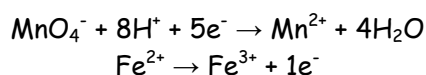
a) La reacción a ajustar es:



Escribimos ambas semirreacciones:

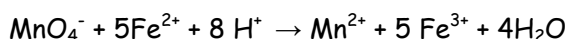


Ajustamos O y H y las cargas:





Equilibramos el nº de electrones y sumamos:



b) Tenemos que $5\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$

Por tanto 5 moles de Sulfato ferroso reaccionarán con 1 mol de permanganato potásico.

Vamos a calcular los moles de permanganato que hay en 22,3 ml de disolución 0,02 M.

$$n = M \cdot V = 0,02 \text{ mol} / (22,3 \cdot 10^{-3} \text{ l}) = 4,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{1 \text{ mol}}{5 \text{ mol}} = \frac{4,46 \cdot 10^{-4}}{x} \rightarrow x = 4,46 \cdot 10^{-4} \cdot 5 = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calculamos la concentración:

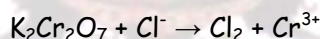
$$M = \frac{n}{V} = \frac{2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,223 \text{ M}$$

5.- El dicromato potásico, en medio ácido, oxida a los iones cloruro hasta cloro, reduciéndose a sal de cromo (III).

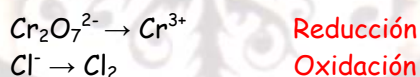
a) Escriba y ajuste por el método del ión electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior.

b) Calcule cuantos litros de cloro, medidos a 25°C y 1,2 atm, se pueden obtener si 100 ml de disolución de dicromato potásico 0,03M reaccionan con un exceso de cloruro de potasio en medio ácido.

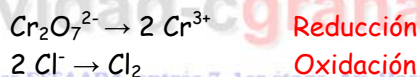
a) La Reacción a ajustar es:



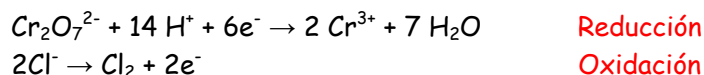
Escribimos las semirreacciones:



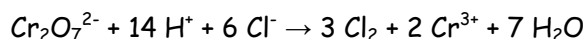
Ajustamos todo menos O y H:



Ajustamos O, H y las cargas:



Equilibramos cargas y sumamos:



Escribimos la reacción molecular: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$



b) Tenemos que 1 mol de dicromato de potasio produce 3 moles de cloro.

Calculamos los moles de dicromato en 100 ml de disolución 0,03 M.

$$n = M \cdot V = 0,03 \text{ mol} / 100 \text{ ml} = 0,003 \text{ mol}$$

Entonces 0,003 moles de dicromato producirán 0,009 moles de Cloro.

Calculamos el volumen de cloro utilizando la ecuación de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,009 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,2 \text{ atm}} = 183,27 \text{ ml}$$

6.- El yodato potásico en medio ácido sulfúrico reacciona con el yoduro potásico para obtener yodo.

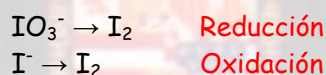
a) Ajuste, por el método del ión-electrón la reacción indicada.

b) Calcule el peso equivalente del yodato y del yoduro en esta reacción.

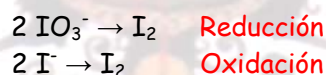
Datos: Masas atómicas I=127, O=16, K=39

a) La Reacción a ajustar es: $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2$

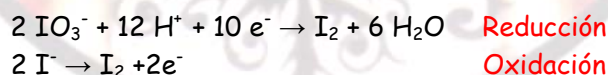
Escribimos las semirreacciones:



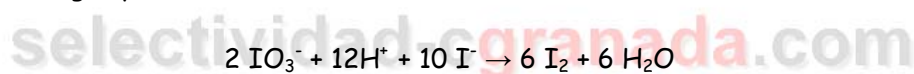
Ajustamos todo menos O y H:



Ajustamos O, H y las cargas:



Equilibramos cargas y sumamos:



b) El peso equivalente es el peso molecular o atómico dividido por su valencia redox (nº de electrones transferidos).

$$P_{eq}(\text{IO}_3^-) = \frac{P_m}{5} = \frac{127 + 48}{5} = 35 \text{ gr} / \text{eq} \quad P_{eq}(\text{I}^-) = \frac{P_m}{1} = \frac{127}{1} = 127 \text{ gr} / \text{eq}$$

7.- Cuando se hace reaccionar KMnO_4 con HCl se obtiene Cl_2 , KCl , MnCl_2 y H_2O .

a) Ajustar la reacción por el método del ión-electrón. ¿Cuál es el peso equivalente del oxidante y cuál es el del reductor?

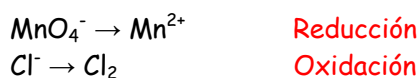
b) Hallar el volumen de cloro medido a 20 °C y 746 mm Hg de presión, que se obtiene al hacer reaccionar 50 g de KMnO_4 con un exceso de ácido clorhídrico concentrado.

Datos: Masas atómicas: K=39, Mn=54, O=16, Cl=35,5, H=1.

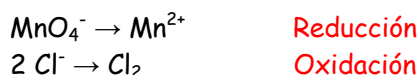


a) La reacción a ajustar es: $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

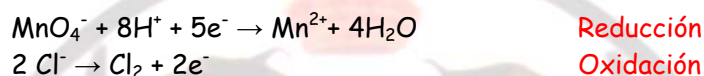
Las semirreacciones son:



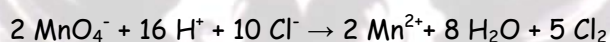
Ajustamos todo menos O y H



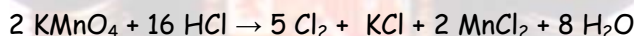
Ajustamos O, H y cargas:



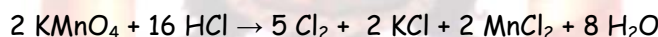
Equilibramos las cargas y sumamos:



Escribimos la reacción molecular:



Ajustamos por tanteo lo que quede por ajustar:



El peso equivalente del oxidante y del reductor son:

$$P_{eq}(\text{MnO}_4^-) = \frac{P_m}{5} = \frac{157,9}{5} = 31,58 \text{ gr / eq} \qquad P_{eq}(\text{Cl}^-) = \frac{P_m}{1} = \frac{35,5}{1} = 35,5 \text{ gr / eq}$$

b) Calculamos el número de moles que hay en 50 gramos de permanganato potásico:

$$n = \frac{m}{P_m} = \frac{50 \text{ g}}{(39,1 + 54,9 + 64) \text{ g / mol}} = \frac{50 \text{ g}}{158 \text{ g / mol}} = 0,316 \text{ mol}$$

Como en la reacción 2 moles de permanganato potásico producen 5 moles de cloro, entonces:

$$\frac{2}{5} = \frac{0,316}{x} \Rightarrow x = 5 \cdot 0,316 = 1,58 \text{ mol} \Rightarrow 0,316 \text{ moles de KMnO}_4 \text{ producen } 1,58 \text{ mol de Cl}_2$$

Como me piden hallar el volumen de cloro, utilizamos la ecuación de los gases perfectos:

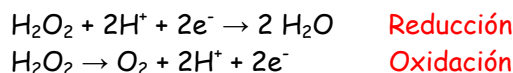
$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,58 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{\frac{746 \text{ mmHg}}{763 \text{ mmHg / atm}}} = 38,88 \text{ l}$$



8.- A qué tipos de procesos corresponden estas ecuaciones:

- a) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Corresponde a una reducción
 b) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$ Corresponde a una oxidación

Ajuste ambas reacciones, ¿Qué potencial debería tener un sistema para provocar la reacción (a) o la reacción (b).



Sabemos que para que una reacción se produzca de forma espontánea tiene que ocurrir que su potencial sea mayor que 0.

9.- Una pila consta de una semicelda que contiene una barra de platino sumergida en una disolución 1M de Fe^{3+} y 1M de Fe^{2+} . La otra semicelda consiste en un electrodo de talio sumergida en una disolución 1M de talio.

- a) Escriba las semirreacciones en el ánodo y en el cátodo y la reacción global.
 b) Escriba el diagrama de la pila y calcule su potencial estándar.

Datos: Potenciales estándar de reducción a 25°C: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})= 0,77 \text{ V}$

- a) Las semirreacciones son: $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ Reducción (cátodo)

En el ánodo no ocurre reacción, porque tenemos un electrodo de talio sumergido en talio, para que ocurra reacción tenemos que tener un electrodo sumergido en una disolución de una sal soluble de dicho electrodo.

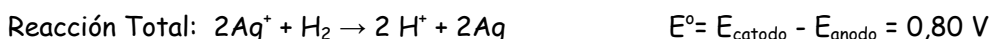
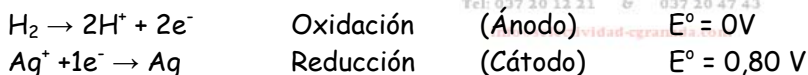
b) Al no haber reacción en el ánodo, no hay pila, no hay paso de electrones a través del conductor externo, por tanto si no pasan los electrones, tampoco se produce la reducción, y por tanto no se produce electricidad, así que el potencial de la pila es cero.

10.- Escribir las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la reacción global en la siguiente pila voltaica: $\text{Pt}_{(s)}/\text{H}_2_{(g,1atm)}/\text{H}^+_{(ac, 1M)} \parallel \text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$. Calcular el potencial de la misma.

selectividad-cgranada.com

Semirreacciones:

Résidence ESSAADA, entrée 7, 1er étage, Av. Hassan II, Rabat



11.- Prediga que sucederá si se añade bromo molecular a una disolución acuosa que contenga yoduro de sodio y cloruro a 25°C y escriba la (s) reacción (es) química (s) espontánea (s).

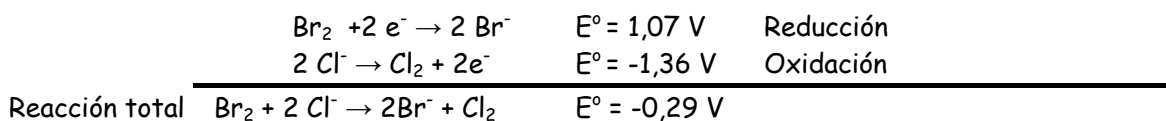
Datos $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1,36\text{V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1,07\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)=0,53\text{V}$

La reacción que tenemos es: $\text{Br}_2 + \text{NaI} + \text{Cl}^- \rightarrow$



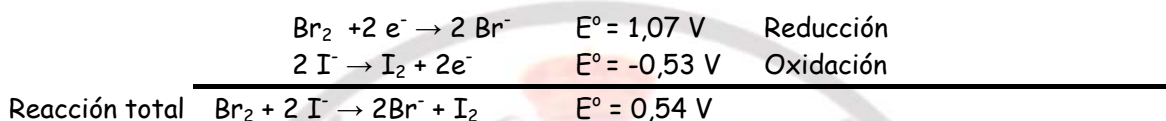
El bromo reaccionará o con el Yodo o con el Cloro; veamos con quien lo hace:

En el supuesto de que lo hiciera con el Cloro:



Por tanto esta reacción no se produce.

Veamos que pasa con el Iodo



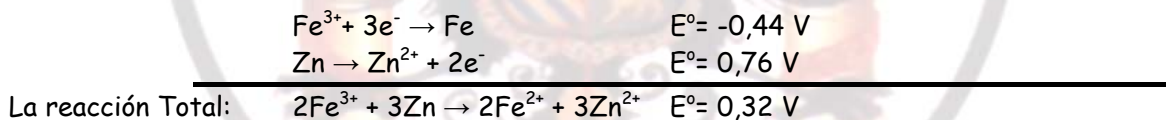
Por tanto esta si ocurre, porque el potencial es positivo.

12.- Los potenciales normales estándar de reducción de los semielectrodos Zn^{2+}/Zn y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ son respectivamente $-0,76\text{V}$ y $-0,44 \text{ V}$.

a) ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de hierro (II), FeSO_4 , le añadimos trocitos de zinc?

b) ¿Y si le añadimos, en cambio limaduras de cobre? $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

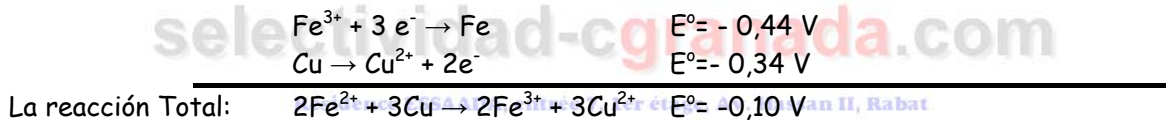
a) Las semirreacciones son:



Como su potencial total es positivo, esta reacción es espontánea.

b) Si añadimos limaduras de cobre:

Las semirreacciones son:



Como su potencial total es negativo, la reacción no es espontánea y el hierro no oxida al cobre.

13.- El potencial normal para el electrodo de cadmio es $-0,40$ voltios $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$. Hallar el potencial para una concentración de iones cadmio de $0,01$ molar.

En este electrodo tenemos: $\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$

Utilizando la ecuación de Nerst:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]} = -0,40 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,01} = -0,40 - 0,059 = -0,459\text{V}$$



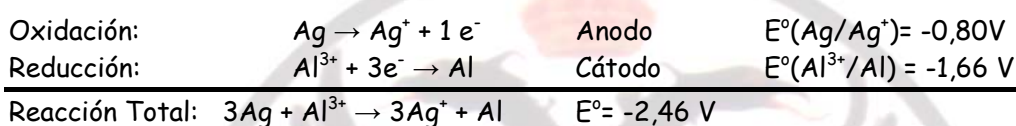
En la que en la expresión de Q solo hemos introducido la concentración de iones Cadmio, porque se supone que el cadmio es sólido, y en los equilibrios heterogéneos solo trabajamos con los líquidos.

14.- Una pila está formada por los electrodos Al^{3+}/Al y Ag/Ag^+ . Indicar:

- Semirreacciones de cada electrodo.
- Reacción total.
- Fuerza electromotriz de la pila.
- Representación de la pila.

a) Los potenciales de electrodo de ambas pilas son: $E^{\circ}(Al^{3+}/Al) = -1,66 \text{ V}$ $E^{\circ}(Ag/Ag^+) = -0,80 \text{ V}$

Las semirreacciones en cada electrodo son:



La representación de la pila es:



15.- Qué cantidad de cobre se obtiene al pasar una corriente de intensidad 6 A durante una hora y media por una cuba electrolítica que contiene una disolución de sulfato cúprico.

Datos: $P_{at}(Cu) = 63,5 \text{ g/at-gr}$.

Para hallar la cantidad de cobre que se obtiene basta con sustituir en la expresión de la ley de Faraday los valores de peso equivalente del sodio, la intensidad y el tiempo:

$$m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500}$$

Como peso equivalente del sodio en el proceso $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ es igual a:

$$P_{eq} = \frac{P_{at}}{n^{\circ} e} = \frac{63,5}{2} = 31,75$$

y una hora y media son 5400 segundos, sustituyendo obtenemos:

$$m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{31,75 \text{ gr/eq} \cdot 6 \text{ A} \cdot 5400 \text{ seg}}{96500} = 10,66 \text{ g}$$

Luego en una hora y media se habrán obtenido 10,66 gramos de sodio.

16.- Al efectuar la electrolisis de una disolución de HCl se desprende cloro en el ánodo. ¿Qué volumen de cloro, medido en condiciones normales se desprenderá al pasar una carga de 50000 C?

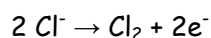
Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $F = 96500 \text{ C}$, $P_{at}(Cl) = 35,5 \text{ g}$

La ley de Faraday dice que: la cantidad de electricidad necesaria para depositar un equivalente-gramo de cualquier elemento recibe el nombre de Faraday = 96500 C.



Por tanto, si pasamos una carga de 50000C, $\frac{1eq - gr}{96500} = \frac{x}{50000} \Rightarrow x = 0,52eq - gr$

La reacción es:



El la reacción tenemos 2 electrones en juego, por tanto: $P_{eq-Cl} = \frac{71}{2} = 35,5g / eq$

Si multiplicamos el nº de equivalentes gramos por el peso equivalente, obtenemos la masa:

$$m = n^\circ eq \cdot P_{eq} = 0,52eq \cdot 35,5gr / eq = 18,46gr$$

Calculamos el numero de moles de Cl₂ que hay en 18,46 gr.

$$n = \frac{m}{P_m} = \frac{18,46gr}{71gr / mol} = 0,26mol$$

Por tanto, si en condiciones normales un mol de cloro ocupa un volumen de 22,4 l, entonces 0,26 moles ocuparán x:

$$\frac{1mol}{22,4l} = \frac{0,26mol}{x} \Rightarrow x = 5,824l$$

Por tanto se desprenden 5,824 litros.

17.- Dados los potenciales estándar de reducción de las semiceldas Ag⁺/Ag, Mg²⁺/Mg, Fe²⁺/Fe, Li⁺/Li, Al³⁺/Al y Ce⁴⁺/Ce³⁺. Indica:

- Cuál (o cuáles) de estos metales se oxidarán más fácilmente que el Fe.
- Qué dos electrodos de los señalados formarán la pila de mayor fem, señalando el que actuaría como cátodo.

Datos: E°(Ag⁺/Ag) = 0,80 V; E°(Mg²⁺/Mg) = 2,37 V; E°(Fe²⁺/Fe) = 0,44 V; E°(Li⁺/Li) = 3,05 V
E°(Al³⁺/Al) = 1,66 V; E°(Ce⁴⁺/Ce³⁺) = 1,61 V

a) Los metales que se oxidan con más facilidad que el hierro son los que tienen un E° menor que el del hierro, es decir, magnesio, litio y aluminio.

b) La pila de mayor fem será la formada por el litio (ánodo), que se oxida, y el cerio (IV) (cátodo), que se reduce. El potencial de esta pila será:

$$E^\circ = 3,05V - (-1,61V) = 4,66V$$

18.- Se mezclan en un vaso, A, volúmenes iguales de una disolución que contiene iones Au³⁺ y otra que contiene iones Cr³⁺. En otro vaso, B, se mezclan volúmenes iguales de una disolución que contiene Au³⁺ y otra que contiene Ag⁺.

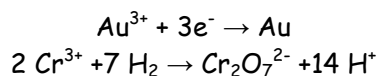
Razona si en alguno de los dos vasos se producirá reacción y, en caso afirmativo, escribe e indica las especies oxidante y reductora.

a) El potencial estándar de reducción del par Au⁺/Au es + 1,50 V.



El potencial estándar de reducción del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ es +1,33 V.

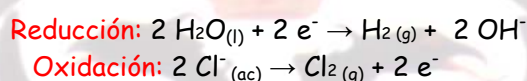
La reacción de reducción del catión oro (III) (oxidante) y oxidación del catión cromo (III) (reductor) es espontánea:



b) En el caso B, los dos iones son la forma más oxidada de su especie: es imposible ninguna reacción de oxidación-reducción.

19.- ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 720 mm Hg y 20 °C, se obtiene en la electrólisis, completa de una disolución acuosa 0,1 M de NaCl?

La electrólisis del cloruro de sodio sucede por dos semirreacciones:



Proceso global: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$

En 1 L de la disolución 0,1 M de NaCl hay 0,1 moles de esta sal. Así, se producirán 0,05 moles de hidrógeno que, en las condiciones descritas, ocuparán un volumen de:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{0,05\text{mol} \cdot 0,082\text{atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{\frac{720\text{mmHg}}{763\text{mmHg} / \text{atm}}} = 1,27\text{l}$$

20.- Se desea platear electrolíticamente una superficie metálica de 10 cm² hasta alcanzar un recubrimiento de 0,74 mm de espesor. Para ello se dispone de una corriente de 0,75 A. Calcula el tiempo que ha de estar circulando la corriente. La densidad de la plata es de 10,5 g/cm³.

El volumen que se quiere platear es:

$$V = 10\text{ cm}^2 \times 0,074\text{ cm} = 0,74\text{ cm}^3$$

lo que supone una masa de plata:

$$0,74\text{ cm}^3 \times 10,5\text{ g/cm}^3 = 7,77\text{ g de plata}$$

De la ecuación de la electrolisis:

$$\frac{96490}{P_{eq}} = \frac{I \cdot t}{m}$$

Despejamos el tiempo:

$$t = \frac{96500 \cdot m}{P_{eq} \cdot I} = \frac{96500F \cdot 7,77\text{ g}}{107 \cdot 0,75} = 9343,4\text{ seg} = 2,59\text{ Horas}$$