

## SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE SEGUIMIENTO POR LA SUSPENSIÓN DE CLASES A PARTIR DEL 16 DE MARZO:

### Electrólisis. (día 17 de abril)

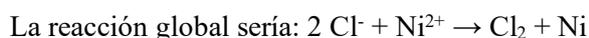
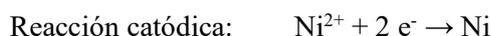
16) Indica cuál sería el resultado de la electrólisis de los siguientes compuestos (utiliza las tablas de potenciales de electrodos):

a) Cloruro de níquel(2+).

b) Cloruro de potasio.

En estos ejercicios hay que tener cuidado con el enunciado porque se debería dejar claro si la electrólisis se hace con la sustancia pura en estado fundido o si se hace con una disolución acuosa de esa sustancia, ya que el resultado puede ser muy distinto. Como en este caso puede haber ambigüedad en este sentido, se responderá para ambos supuestos.

En el apartado **a)**, si tenemos la sustancia pura fundida, el resultado será de cloro gas en el ánodo (el anión cloruro se oxida) y de níquel metálico en el cátodo (el catión  $\text{Ni}^{2+}$  se reduce):



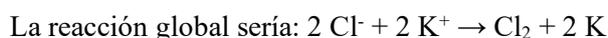
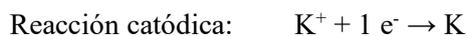
Sin embargo, si lo que tenemos es la sal disuelta en agua, debemos considerar los potenciales de reducción (ver tabla): del  $\text{H}^+$  a hidrógeno (0,00 V), (el cloruro no puede reducirse), del níquel (-0,25 V), del agua a hidrógeno (-0,83 V). En cuanto a las posibles oxidaciones, tendríamos la oxidación del cloruro a cloro (1,36 V), agua a oxígeno (1,23 V) y anión hidróxido a agua (0,40 V).

De todas las posibilidades, y teniendo en cuenta que las concentraciones de protones y de aniones hidróxido son muy pequeñas, y por tanto esos procesos serían despreciables, la reacción de reducción más probable será la del níquel, que tiene el valor más alto del potencial de reducción. Igualmente, la reacción de oxidación más probable también es la del cloro, puesto que la de agua a oxígeno solo tiene el valor indicado a concentraciones altas de protones (1 M) y de oxígeno (1 atm) y en una disolución neutra el potencial será otro (esto puede verse en el anexo de la página 199, que conviene tener en cuenta, aunque no vayamos a hacer ejercicios numéricos, ya que solo se va a trabajar en condiciones normales).

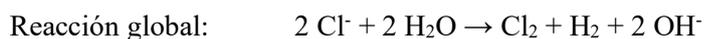
En este caso las reacciones serían las mismas que en la sal fundida.

[Obsérvese la figura 6.26 de la página 193 donde se indica la posibilidad de obtener el metal por hidrólisis de una sal del metal correspondiente: la obtención del Ni a partir de  $\text{Ni}^{2+}$  solo es posible a pH mayor que 3 aproximadamente porque a pH menor la concentración de protones es suficiente para que prevalezca la reducción de los protones frente a la del níquel(2+)]

En cuanto al apartado **b)**, haciendo un análisis similar, tenemos que para la sal fundida se cumplirá que el resultado será de cloro gas en el ánodo (el anión cloruro se oxida) y de potasio metálico en el cátodo (el catión  $\text{K}^+$  se reduce):



Y si el proceso ocurriera en disolución, ahora el potasio tiene un potencial de reducción de -2,93 V, mucho menor que el del agua a hidrógeno (-0,83 V), por lo que será el agua la que se reduzca a hidrógeno gas. Para el cloruro se tiene el mismo caso de antes. Las reacciones que tendrán lugar en esta hidrólisis serán:



Por lo tanto, en el ánodo se obtendrá cloro gas y en el cátodo hidrógeno gas. La disolución se hará alcalina, transformándose en una disolución de KOH a medida que se consume el anión cloruro.

29) Se realiza la electrólisis de una disolución acuosa que contiene  $\text{Cu}^{2+}$ . Calcula:

a) La carga eléctrica necesaria para que se depositen 5 g de Cu en el cátodo. Expresa el resultado en culombios.

b) Qué volumen de  $\text{H}_2$  (g) medido a 30 °C y 770 mmHg, se obtendría si esa carga eléctrica se emplease para reducir  $\text{H}^+$  (ac) en un cátodo.

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; masa atómica Cu = 63,5;  $F = 96500 \text{ C}$ .

El apartado **a)** puede resolverse directamente aplicando factores de conversión o bien a partir de fórmula que se tiene en la ley de Faraday:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M} = \frac{Q}{F \cdot n_e} \Rightarrow Q = \frac{m \cdot F \cdot n_e}{M} = \frac{5 \text{ g Cu} \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2}{63,5 \text{ g Cu} \cdot \text{mol}^{-1}} = 15195 \text{ C} \cong 15200 \text{ C}.$$

El apartado **b)** puede resolverse calculando el número de moles de hidrógeno gas que se producen y luego aplicando la ley de los gases. Hay que tener en cuenta que cada mol de  $\text{H}_2$  que se produce requiere 2 moles de electrones (la reacción de reducción es  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ), es decir, el número de moles de hidrógeno es igual al de moles de Cu del apartado a) (la reacción de reducción del cobre es  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ):

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cu}} = \frac{5 \text{ g Cu}}{63,5 \text{ g Cu} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,07874 \text{ mol}.$$

Y poniendo los datos en las unidades adecuadas en la ecuación de los gases (la solución del libro es algo distinta, pero eso depende del redondeo de la operación anterior):

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,07874 \cdot 0,082 \cdot (273 + 30)}{770/760} = 1,931 \text{ L}.$$

30) A través de 3 litros de disolución 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de nitrato de plata se hace pasar una corriente de 1,15 A durante 6 h.

a) Determina la masa de plata depositada en el cátodo.

b) Calcula la molaridad del ion plata una vez finalizada la electrólisis, suponiendo que se mantiene el volumen inicial de la disolución.

Datos:  $F = 96500 \text{ C}$ ; masas atómicas: N = 14; O = 16; Ag = 108.

El apartado **a)** se resuelve directamente aplicando la ley de Faraday, teniendo en cuenta que se deben usar las unidades oportunas y que la reducción de un mol de plata requiere un mol de electrones, según la reacción  $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ :

$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{F \cdot n_e} \Rightarrow m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n_e} = \frac{1,15 \cdot (6 \cdot 3600) \cdot 108}{96500 \cdot 1} = 27,80 \text{ g}.$$

El apartado **b)** se resuelve calculando los moles de plata reducidos y restarlos de los moles iniciales para dividir luego por el volumen de disolución. Equivalentemente, se puede deducir la molaridad “retirada” por reducción de la plata y restarlo de la molaridad inicial:

El cambio de molaridad debido a la plata retirada se calcula como:

$$\Delta c = \frac{\Delta n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{27,80 \text{ g Ag}}{108 \text{ g/mol} \cdot 3 \text{ L}} = 0,0858 \text{ mol L}^{-1}.$$

Con esto, la molaridad final de la disolución será la inicial menos la calculada:

$$c_f = c_i - \Delta c = 0,1 \text{ mol L}^{-1} - 0,0858 \text{ mol L}^{-1} = 0,0142 \text{ mol L}^{-1}.$$

34) Una corriente de 5,00 amperios que circula durante 30 minutos exactos deposita 3,048 g de cinc en el cátodo de una cuba electrolítica. Calcula la masa atómica del cinc.

Este ejercicio se resuelve directamente aplicando la ley de Faraday y teniendo en cuenta que cada mol de cinc requiere dos moles de electrones para depositarse. De esta manera (poniendo las unidades adecuadas):

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot n_e} \Rightarrow M = \frac{m \cdot F \cdot n_e}{I \cdot t} = \frac{3,048 \cdot 96500 \cdot 2}{5 \cdot (30 \cdot 60)} = 65,35 \text{ g mol}^{-1}.$$

37) Dos cubas electrolíticas montadas en serie contienen disoluciones de nitrato de plata y de sulfato de cobre(2+), respectivamente. Calcula los gramos de cobre que se depositan en la segunda si en la primera se depositan 10,0 g de plata.

Este ejercicio se resuelve fácilmente considerando que la cantidad de electricidad que pasa por cada cuba es la misma (el mismo número de moles de electrones) por lo que se puede aplicar directamente las relaciones de Faraday para ambos elementos, teniendo en cuenta que cada mol de Ag depositado requiere un mol de electrones (el proceso de reducción es  $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ ) mientras que cada mol de Cu depositado requiere dos moles de electrones (el proceso de reducción es  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ). Así pues:

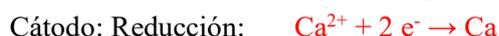
$$\frac{Q}{F} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot n_{e,\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot n_{e,\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} \Rightarrow m_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}}}{n_{e,\text{Cu}}} \cdot \frac{m_{\text{Ag}} \cdot n_{e,\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{63,55 \cdot 10 \cdot 1}{2 \cdot 107,87} = 2,946 \text{ g de Cu}.$$

38) Se electroliza en una cuba  $\text{CaCl}_2$  fundido.

a) Escribe los procesos que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.

b) ¿Cuántos gramos de calcio metálico se depositarán si se hace pasar por la cuba una corriente de 0,5 A durante 30 minutos?

La respuesta del apartado a) es inmediata si tenemos en cuenta los procesos implicados en la oxidación y reducción de los iones de la sal:



En el proceso se obtiene cloro gas en el ánodo y calcio metal en el cátodo.

La respuesta al apartado b) también es inmediata aplicando la ley de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n_e} = \frac{0,5 \cdot (30 \cdot 60) \cdot 40,08}{96500 \cdot 2} = 0,187 \text{ g}.$$

39) Se toma una muestra de un cloruro metálico, se disuelve en agua y se realiza la electrólisis de la disolución mediante la aplicación de una intensidad de 2,0 A durante 30 minutos. Al final, en el cátodo se han depositado 1,26 g de metal.

a) Calcula la carga del catión si sabes que la masa atómica del elemento es 101,1.

b) Determina el volumen de cloro gaseoso, medido a 27 °C y 1 atm, que se desprenderá en el cátodo durante la electrólisis.

Datos:  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

La primera parte es inmediata, pues la carga del catión se corresponde con los moles de electrones que necesita el catión por mol de metal reducido. Aplicando la ley de Faraday (y recordando que el resultado debe ser un número entero):

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot n_e} \Rightarrow n_e = \frac{M \cdot I \cdot t}{m \cdot F} = \frac{101,1 \cdot 2 \cdot (30 \cdot 60)}{1,26 \cdot 96500} = 3.$$

El catión tiene por tanto carga +3, y podemos representarlo como  $\text{M}^{3+}$ .

La segunda parte tiene un error en el enunciado (y la solución que da el texto plantea un problema de un factor 2), ya que el cloro se produce en el ánodo, no en el cátodo. Debemos en primer lugar ajustar la reacción para ver la relación estequiométrica entre ambas sustancias:



Cátodo: Reducción:  $M^{3+} + 3 e^- \rightarrow M$

Para obtener la reacción global hay que hacer que el número de electrones intercambiado sea el mismo, multiplicando la primera por 3 y la segunda por 2:

Reacción global:  $6 Cl^- + 2 M^{3+} \rightarrow 3 Cl_2 + 2 M$

Con esto vemos la relación entre los moles de metal reducido y de cloro gas. Así, podemos calcular los moles de cloro gas como:

$$n_{Cl_2} = n_M \cdot \frac{3 \text{ mol } Cl_2}{2 \text{ mol } M} = \frac{1,26}{101,1} \cdot \frac{3}{2} = 0,0187 \text{ mol } Cl_2.$$

Con esto, podemos ahora aplicar la ley de los gases ideales poniendo los datos en las unidades apropiadas:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,0187 \cdot 0,082 \cdot (273 + 27)}{1} = 0,46 \text{ L.}$$

42) Para platear un objeto se ha estimado que es necesario depositar 40 g de plata.

a) Si se realiza la electrólisis de una disolución acuosa de sal de plata con una corriente de 2 amperios, ¿cuánto tiempo se tardará en realizar el plateado?

b) ¿Cuántos moles de electrones han sido necesarios para ello?

Datos:  $M_{at}(\text{Ag}) = 108$ ;  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

El primer apartado es inmediato si se recuerda que la reducción de la plata sigue el proceso  $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$ , y se aplica la ley de Faraday:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot n_e} \Rightarrow t = \frac{m \cdot F \cdot n_e}{M \cdot I} = \frac{40 \cdot 96500 \cdot 1}{108 \cdot 2} = 17870 \text{ s} = 4,96 \text{ horas.}$$

En la segunda parte, como cada mol de plata reducida necesita un mol de electrones, podemos ver que la respuesta es equivalente a deducir el número de moles de plata depositados:

$$n_{elect} = n_{Ag} = \frac{40}{108} = 0,37 \text{ mol de e.}$$