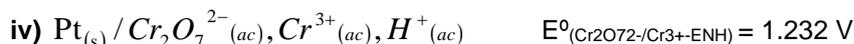


## PRÁCTICO 13

### PARES GALVÁNICOS EN CIRCUITO ABIERTO

(1) Formular las siguientes reacciones de electrodo y escribir la expresión de Nernst en cada caso:



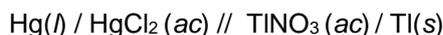
(2) Construir una celda en la cual la reacción global en equilibrio sea:



Expresar las semirreacciones de los electrodos y a partir del potencial normal (estándar) de la celda (2.54V), deducir el potencial normal del sistema  $Mn^{2+}/Mn$ .

DATO:  $E^0_{(Cl_2/Cl^{-})} = 1.36 V$

(3) a) Calcular la diferencia de potencial normal a 25°C de la celda:



b) Calcular la diferencia de potencial de la celda cuando la actividad del ión  $Hg^{2+}$  es 0.150 y la del ión  $Tl^{+}$  es 0.930.

DATOS:  $E^0_{(Hg^{2+}/Hg-ENH)} = 0.854 V$ ,  $E^0_{(Tl^{+}/Tl-ENH)} = - 0.336 V$

(4) Considere un electrodo de hidrógeno que opera a 1.15 atm en solución acuosa de HBr a 25°C. Calcular el cambio en el potencial del electrodo cuando la molalidad del ácido cambia de 5.0 a 20.0 milimol  $kg^{-1}$ . Los coeficientes de actividad del HBr correspondientes a dichas concentraciones son 0.930 y 0.879, respectivamente.

(5) Para el par galvánico:



se midió el potencial de cada electrodo respecto a un electrodo de calomel saturado, obteniéndose los siguientes valores:

$$E_{(Ag/AgCl-ECS)} = 0.0959 V$$

$$E_{(H^+/H_2-ECS)} = - 0.3624 V$$

- a) Escribir la ecuación espontánea.
- b) Calcular la diferencia de potencial del par.
- c) Sabiendo que el potencial del ECS en la escala del electrodo normal de hidrógeno (ENH) vale:

$$E_{(\text{ECS-ENH})} = 0.2444 \text{ V}$$

Calcular el potencial de cada electrodo en esa escala.

- d) Calcular la actividad del HCl en la disolución.

**(6)** Calcular las variaciones en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) a 298 K de las siguientes reacciones químicas a partir de los potenciales normales ( $E^0$ ) de las semirreacciones que las componen:

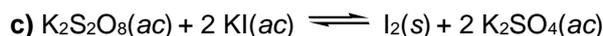


$$E^0_{(\text{Na}^+/\text{Na-ENH})} = - 2.710 \text{ V}$$

$$E^0_{(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{-ENH})} = 0.826 \text{ V}$$



$$E^0_{(\text{K}^+/\text{K-ENH})} = - 2.950 \text{ V}$$



$$E^0_{(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ENH})} = 2.010 \text{ V}$$

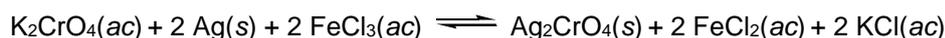
$$E^0_{(\text{I}_2/\text{I}^-\text{-ENH})} = 0.636 \text{ V}$$



$$E^0_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb-ENH})} = - 0.113 \text{ V}$$

$$E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn-ENH})} = - 0.763 \text{ V}$$

**(7)** La energía libre normal o standard ( $\Delta G^0$ ) para la reacción:



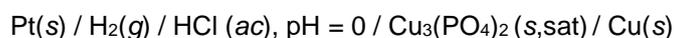
es  $- 62.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 298 K.

- a) Calcular el potencial normal (standard) de la reacción.
- b) Calcular el potencial normal (standard) del par  $\text{ Ag}(s) / \text{ Ag}_2\text{CrO}_4(s) / \text{ CrO}_4^{2-}(ac)$

DATO:  $E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\text{-ENH})} = 0.771 \text{ V}$

**(8)** La constante del producto de solubilidad del  $\text{ Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  es  $1.3 \times 10^{-37}$ .

- a) Calcular la solubilidad del  $\text{ Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ .
- b) Calcular a 25°C la diferencia de potencial normal en condiciones de equilibrio dinámico para la celda:



**(9)** Para la celda:  $\text{Ag}(s) / \text{AgI}(s) / \text{AgI}(ac) / \text{Ag}(s)$

Calcular: **a)** la solubilidad del AgI y **b)** su constante del producto de solubilidad.

DATOS:  $E^{\circ}_{(\text{AgI}/\text{Ag-ENH})} = -0.152 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}_{(\text{Ag}^+/\text{Ag-ENH})} = 0.799 \text{ V}$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$

**(10)** Un experimentador que ha comparado el *pH* de distintas soluciones con gran precisión, utiliza la siguiente pila a  $25^{\circ}\text{C}$ :



El mismo ha confeccionado una tabla que permite obtener para cada valor de potencial, *E*, el *pH* correspondiente de la solución, suponiendo que la presión del hidrógeno molecular es 1 atm (760 mm Hg). En una ocasión midió el valor de *E* para una solución dada y de acuerdo con la tabla encontró que el *pH* era 5.873. Sin embargo, al comprobar que la presión parcial de hidrógeno en ese día era 720 mmHg tuvo que corregir el valor de *pH*. ¿Cuál era exactamente ese valor?

**(11)** La diferencia de potencial a corriente nula (en condiciones de equilibrio dinámico) de la celda



es  $E = 0.322 \text{ V}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . ¿Cual es el *pH* de la disolución electrolítica?

DATO:  $E^{\circ}_{(\text{AgCl}/\text{Ag-ENH})} = 0.222 \text{ V}$

**(12)** El siguiente par galvánico:



tiene a  $25^{\circ}\text{C}$ , una diferencia de potencial de circuito abierto,  $E = -0.054 \text{ V}$

**a)** Escriba las reacciones electródicas y la reacción neta del par. Calcule el  $E^{\circ}$  de la celda.

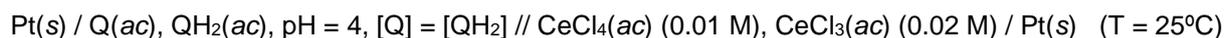
**b)** Calcular el producto de solubilidad (*ps*) y la constante del producto de solubilidad (*Kps*) del TlCl a  $25^{\circ}\text{C}$ .

DATOS:  $E^{\circ}_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd-ENH})} = -0.4020 \text{ V}$

$E^{\circ}_{(\text{TlCl}/\text{Tl-ENH})} = -0.5568 \text{ V}$

$E^{\circ}_{(\text{Tl}^+/\text{Tl-ENH})} = -0.3360 \text{ V}$

**(13)** Con el siguiente diagrama de celda:



y los siguientes datos:  $E^{\circ}_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}\text{-ENH})} = 1.44 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}_{(\text{Q},\text{QH}_2)} = 0.704 \text{ V}$

**a)** Calcular los potenciales electródicos de ambas semiceldas escribiendo las reacciones correspondientes.

**b)** Calcular  $E_{\text{celda}}$  y  $\Delta G^{\circ}$ .

**(14)** Se desea determinar la concentración de ión cloruro en una disolución acuosa diluida. Para ello se cuenta con un sistema potenciométrico formado por:

**Curso de Química I, Química General y Química - 2021**  
**Electroquímica**

- electrodo de referencia de calomel saturado
- electrodo indicador de plata, cloruro de plata
- voltímetro electrónico de alta impedancia
- puente salino de agar al 3% en disolución de nitrato de potasio

Se mide la diferencia de potencial de la celda y se obtiene el siguiente valor:

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})} = 0.188 \text{ V}$$

Considere el coeficiente de actividad para el ión cloruro en la disolución problema igual a la unidad.

DATOS:  $E^0_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}-\text{ENH})} = 0.2422 \text{ V}$        $E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{ENH})} = 0.2222 \text{ V}$

- a) Escribir el diagrama de la celda empleada en la medida.
- b) Escribir las reacciones electroquímicas de los electrodos que la componen.
- c) Calcular la concentración de los iones cloruro en la solución problema.