

## PRÁCTICO 13

### PARES GALVÁNICOS EN CIRCUITO ABIERTO

(1)



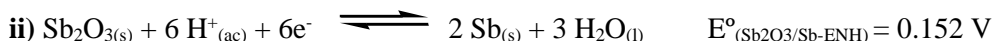
$$E = E^{\circ}_{(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+}-\text{ENH})} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{+}]} \right] \text{ y tomando } R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} ; T = 298 \text{ K}$$

$$; F = 96500 \text{ C mol}^{-1}; \ln x = \ln 10 * \log x$$

$$\text{entonces } E = E^{\circ}_{(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+}-\text{ENH})} + (0.059/2) \log \left[ \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{+}]} \right], \text{ con } 2.303RT/nF = 0.059/2 \text{ y}$$

$$\ln 10 = 2.303$$

$$\mathbf{E = E^{\circ}_{(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+}-\text{ENH})} + (0.059/2) \log \left[ \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{+}]} \right]}$$



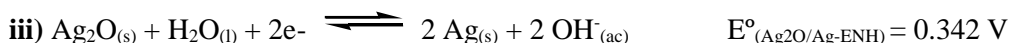
$$E = E^{\circ}_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}-\text{ENH})} + \frac{RT}{6F} \ln [\text{H}^{+}]^6 \text{ y tomando } R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; T = 298 \text{ K} ;$$

$$F = 96500 \text{ C mol}^{-1}; \ln x = \ln 10 * \log x$$

$$\text{entonces } E = E^{\circ}_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}-\text{ENH})} + (0.059/6) \log [\text{H}^{+}]^6 \text{ y como } \text{pH} = - \log [\text{H}^{+}]$$

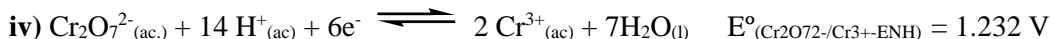
$$\mathbf{E = E^{\circ}_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}-\text{ENH})} - 0.059 \text{ pH}}$$

**NOTA:** En ocasiones resulta conveniente utilizar logaritmo decimal, por ejemplo para introducir pH. De cualquier forma puede operarse utilizando logaritmo neperiano para resolver la ecuación de NERNST.



$$E = E^{\circ}_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}-\text{ENH})} + (0.059/2) \log [1/[\text{OH}^{-}]^2]$$

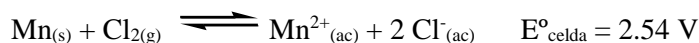
$$\mathbf{E = E^{\circ}_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}-\text{ENH})} - 0.059 \log [\text{OH}^{-}]}$$



$$\mathbf{E = E^{\circ}_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}-\text{ENH})} + (0.059/6) \log \left[ \frac{[\text{H}^{+}]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right]}$$

(2)



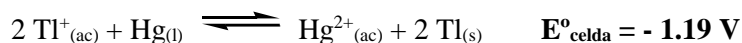
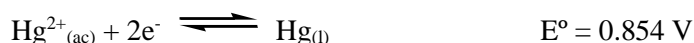


$$E^\circ = 2.54 \text{ V} = E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{ENH})} - E^\circ_{(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn-ENH})}; \text{ entonces:}$$

$$E^\circ_{(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn-ENH})} = -2.54 + E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{ENH})}; \text{ por lo que:}$$

$$E^\circ_{(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn-ENH})} = -1.18 \text{ V}$$

(3) a) El potencial normal de la celda a 25°C estará dado por la reducción de  $\text{Tl}^+$  a  $\text{Tl}$  y la oxidación de  $\text{Hg}$  a ion  $\text{Hg}^{2+}$ , ya que por convención en un diagrama de celda el electrodo ubicado a la derecha es el que experimenta la reducción y el colocado a la izquierda la oxidación:



b) La diferencia de potencial de la celda cuando la actividad del ión mercuríco es  $(a_{\text{Hg}^{2+}}) =$

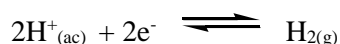
0.150 y la actividad del ión talioso es  $(a_{\text{Tl}^+}) = 0.930$ , está dada por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + 0.059/2 \log((a_{\text{Tl}^+})^2/(a_{\text{Hg}^{2+}})) = -1.19 + 0.0295 \log((0.93)^2/0.15) \Rightarrow \quad E = -1.168 \text{ V}$$

(4) Por definición, la función actividad es igual al producto del coeficiente de actividad y la concentración iónica expresada convenientemente. Para el caso de una concentración molal, la actividad se calcula en base molal, como  $a_i^m = \gamma_i^m m_i$ . En este caso, el supraíndice indica la base molal y el subíndice el tipo de ión. Para el caso de cambio de concentraciones;

$$a_1 = \gamma_1 m_1 = 0.930 (5.0 \cdot 10^{-3}) = 4.65 \cdot 10^{-3}$$

$$a_2 = \gamma_2 m_2 = 0.879 (20.0 \cdot 10^{-3}) = 17.58 \cdot 10^{-3}$$



$$E = E^\circ + (0.059/2) \log [(a_{\text{H}^+})^2 / p_{\text{H}_2}] \quad \text{y como } p_{\text{H}_2} = 1.15 \text{ atm}$$

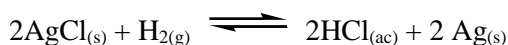
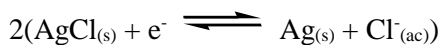
$$E = (0.059) \log (a_{\text{H}^+}) - 1.8 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{entonces : } E_1 = -0.139 \text{ V}$$

$$E_2 = -0.105 \text{ V}$$

por lo tanto:  $E_2 - E_1 = 0.034 \text{ V}$

(5) a) Debido a la magnitud y signo de los potenciales vemos que el correspondiente al electrodo de AgCl /Ag es mayor que el de H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, por lo tanto en el primero ocurre una electroreducción y en el segundo una electrooxidación. Recordar que la corriente positiva va de izquierda a derecha dentro de la celda.



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

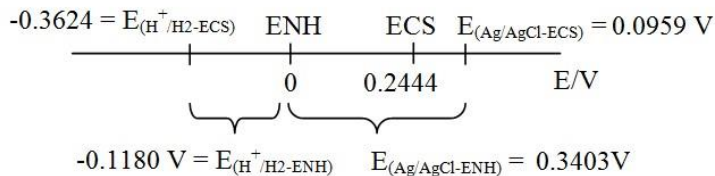
$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2\text{-ECS})} = -0.3624 \text{ V}$$

Diferencia de potencial =  $0.0959 \text{ V} - (-0.3624 \text{ V}) = 0.4583 \text{ V}$

c)  $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl-ENH})} = E_{(\text{Ag}/\text{AgCl-ECS})} + E_{(\text{ECS-ENH})} = 0.0959 \text{ V} + 0.2444 \text{ V} = 0.3403 \text{ V}$

$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2\text{-ENH})} = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2\text{-ECS})} + E_{(\text{ECS-ENH})} = -0.3624 \text{ V} + 0.2444 \text{ V} = -0.1180 \text{ V}$

El cambio de escala puede ser visualizado representando los potenciales en un eje cartesiano.

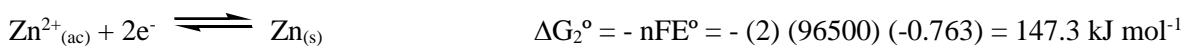
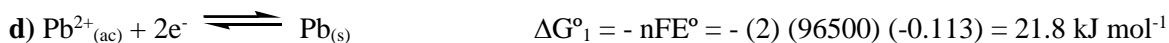
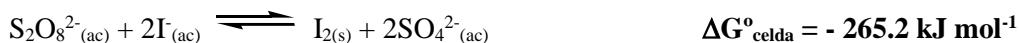
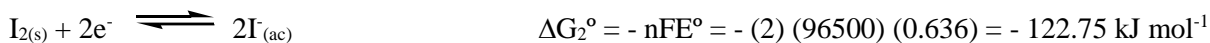
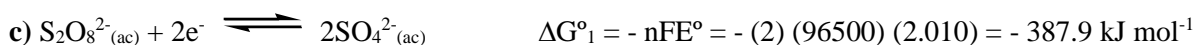
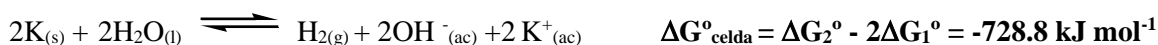
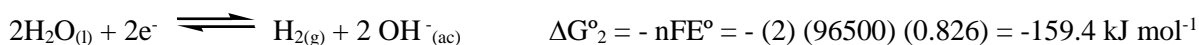
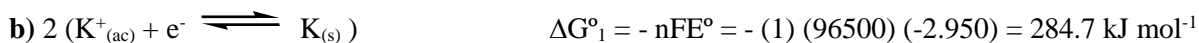
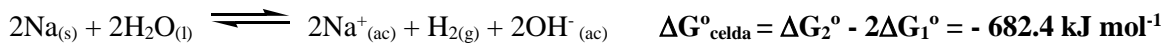
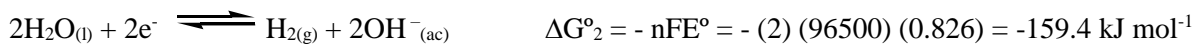
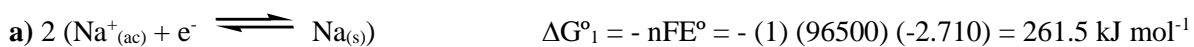


d)  $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2\text{-ENH})} = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{P_{\text{H}_2}} \right) = \ln 10 \times \frac{RT}{2F} \log(a_{\text{H}^+})^2 = 2.3 \times \frac{RT}{F} \log(a_{\text{H}^+})$

Si T = 298 K; n = 2; R = 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; F = 96500 C mol<sup>-1</sup>

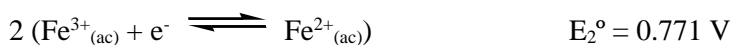
$(a_{\text{H}^+}) = 10^{(-0.118/0.05916)} = 0.01$

(6)



(7)

$$\text{a) } \Delta G^\circ = -62.5 \text{ kJ mol}^{-1} = - (2) (96500) (E^\circ), \text{ entonces } E^\circ = \mathbf{0.324 \text{ V}}$$



Cuando se tiene una reacción global balanceada, donde la cantidad de electrones cedidos en la semirreacción de oxidación es igual a la de electrones consumidos en la semirreacción de reducción, se puede operar directamente con los valores de potencial, sin necesidad de calcular las variaciones de energía libre correspondientes.

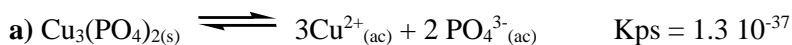
**Curso de Química I, Química General y Química - 2021**  
**Electroquímica**

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = 0.324 = E^{\circ}_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{ENH})} - E^{\circ}_{(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}-\text{ENH})}$$

$$0.324 = 0.771 - E^{\circ}_{(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}-\text{ENH})}, \text{ por lo tanto}$$

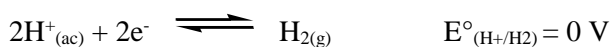
$$E^{\circ}_{(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}-\text{ENH})} = \mathbf{0.447 \text{ V}}$$

**(8)**



$$K_{\text{ps}} = 1.3 \cdot 10^{-37} = [3s]^3 [2s]^2 = 108s^5$$

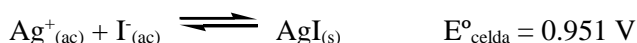
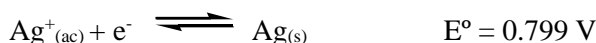
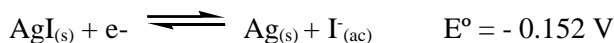
$$\text{Entonces } \mathbf{s(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}))} = (1.3 \cdot 10^{-37}/108)^{1/5} = \mathbf{1.6 \cdot 10^{-8} \text{ M}}$$



En el equilibrio  $E_{\text{celda}} = 0$ , entonces  $E^{\circ}_{\text{celda}} = - (0.059/6) \log 1/(\text{PO}_4^{3-})^2$

$$\text{entonces } \mathbf{E^{\circ}_{\text{celda}} = (0.059/3) \log[2 (1.6 \cdot 10^{-8})] = - 0.147 \text{ V}}$$

**(9)**



Como en el equilibrio  $\Delta G = 0$ , entonces  $E = 0$  por lo tanto  $E^{\circ} = - (0.059/n) \log K$

y en este caso  $K = K_{\text{ps}}$  (constante del producto de la solubilidad)

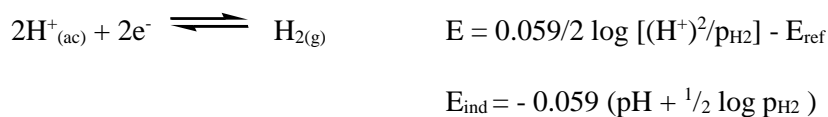
$$E^{\circ}_{\text{celda}} = - 0.059 \log K_{\text{ps}} \quad \text{por lo que } \mathbf{K_{\text{ps}} = 8 \cdot 10^{-17}}$$

$$\text{Por definición } K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^{+}][\text{I}^{-}] \quad \text{entonces } \mathbf{s_{\text{AgI}} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ M}}$$

**(10)**

$$E = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referencia}} = E_{\text{derecha}} - E_{\text{izquierda}}$$

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



Dado que la referencia es la misma en ambas celdas, la tomaremos como una constante nula por simplicidad de cálculo.

$$E_1 = - 0.059 (5.873) = - 0.346 \text{ V} \quad \text{para } p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$

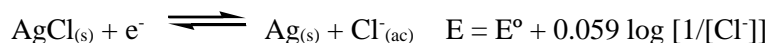
Para otra presión parcial diferente de 760 mm Hg tendremos el mismo valor de potencial

$$E_2 = - 0.059 [\text{pH} + 1/2 \log (720/760)] = - 0.346 \text{ V}$$

$$\text{Uniendo } E_1 \text{ y } E_2 \text{ obtenemos } 5.873 = \text{pH} - 0.0117$$

$$\text{entonces } \mathbf{pH = 5.880}$$

**(11)**

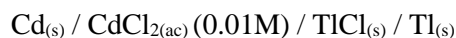


$$E = 0.322 \text{ V} = E^\circ + 0.059 \log [(\text{p}_{\text{H}_2})^{1/2}/[\text{Cl}^-] [\text{H}^+]] \quad \text{y como } [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$$

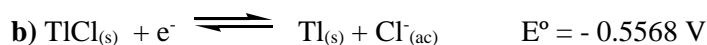
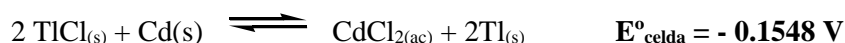
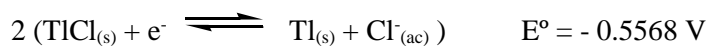
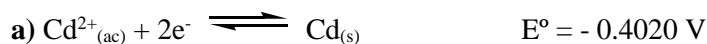
$$E = E^\circ + 2(0.059)\text{pH}$$

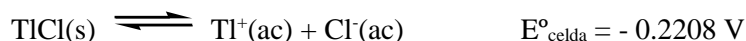
$$\text{entonces el } \mathbf{pH = 0.85}$$

**(12)**



$$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}; \quad E_{\text{celda}} = - 0.054 \text{ V}$$





$$K_{\text{ps}} = [\text{Tl}^+] [\text{Cl}^-]$$

como en el equilibrio  $E_{\text{celda}} = 0$ , entonces  $E^\circ_{\text{celda}} = -0.059 \log [1/K_{\text{ps}}]$

por lo que  $K_{\text{ps}} = 1.8 \cdot 10^{-4}$

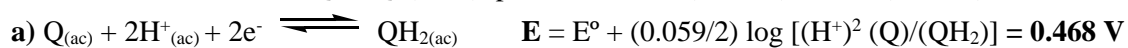
Por otra parte, para calcular el producto de solubilidad ( $ps$ ), el cual corresponde a una situación de no equilibrio, necesitamos utilizar el potencial medido para la celda antes de llegar al mismo. Tenemos entonces que:

$$E_{\text{celda}} = -0.054 = -0.2208 + 0.059 \log [1/ps]$$

por lo que  $ps = 1.5 \cdot 10^{-3}$

(13)

Pt / QH<sub>2</sub>, Q, (SAT), pH = 4 // CeCl<sub>4</sub> (0.01 M), CeCl<sub>3</sub> (0.02 M) / Pt



b) Considerando que la semicelda de la derecha es donde ocurre la reducción y la semicelda de la izquierda es aquella donde ocurre la oxidación, tenemos entonces que :

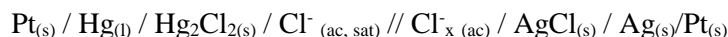


$$E_{\text{celda}} = E_{\text{der}} - E_{\text{izq}} = E_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} - E_{(\text{Q}/\text{QH}_2)} = \mathbf{0.954 \text{ V}}$$

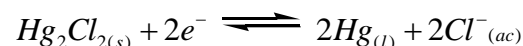
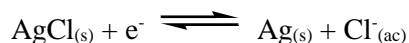
$$\Delta G^\circ_{\text{celda}} = -nFE^\circ_{\text{celda}} = -2 F [E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} - E^\circ_{(\text{Q}/\text{QH}_2)}] = \mathbf{-142.048 \text{ kJ/mol}}$$

(14)

a) Diagrama de la celda:



b) Reacciones:



$$c) E_{(AgCl/Ag-Hg_2Cl_2/Hg)} = E^{\circ}_{(AgCl/Ag)} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_x - E^{\circ}_{(Hg_2Cl_2/Hg)} + \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_{sat}$$

$$E_{(AgCl/Ag-Hg_2Cl_2/Hg)} = E^{\circ}_{celda} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]_x}{[Cl^-]_{sat}}, \text{ como } [Cl^-]_{sat} = 1$$

$$E^{\circ}_{celda} = -0.02 \text{ V}; \quad T = 298 \text{ K}, \quad E_{(AgCl/Ag-Hg_2Cl_2/Hg)} = E^{\circ}_{celda} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_x$$

$$E_{(AgCl/Ag-Hg_2Cl_2/Hg)} = E^{\circ}_{celda} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_x$$

$$[Cl^-] = 3.03 \times 10^{-4} \text{ M}$$