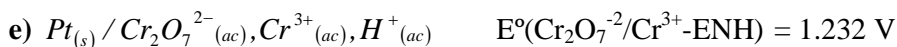


PARES GALVÁNICOS EN CIRCUITO ABIERTO

Ejercicio 1.

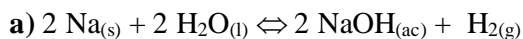
i) Formular las siguientes reacciones de electrodo y escribir la expresión de Nernst, en cada caso:



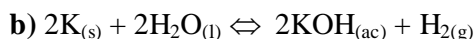
ii) Discutir en cada caso cuál de ellos podría actuar como electrodo de referencia.

Ejercicio 2.

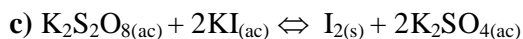
Calcular las variaciones en la energía libre de Gibbs (ΔG°) a 298°K de las siguientes reacciones químicas a partir de los potenciales normales (E°) de las semirreacciones que las componen:



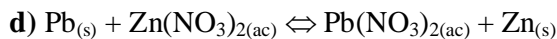
$$E^\circ_{(Na^+/Na-ENH)} = -2.710 \text{ V}, E^\circ_{(H_2O/H_2-ENH)} = 0.826 \text{ V}$$



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



$$E^\circ_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}-ENH)} = 2.010 \text{ V}, E^\circ_{(I_2/I-ENH)} = 0.636 \text{ V}$$

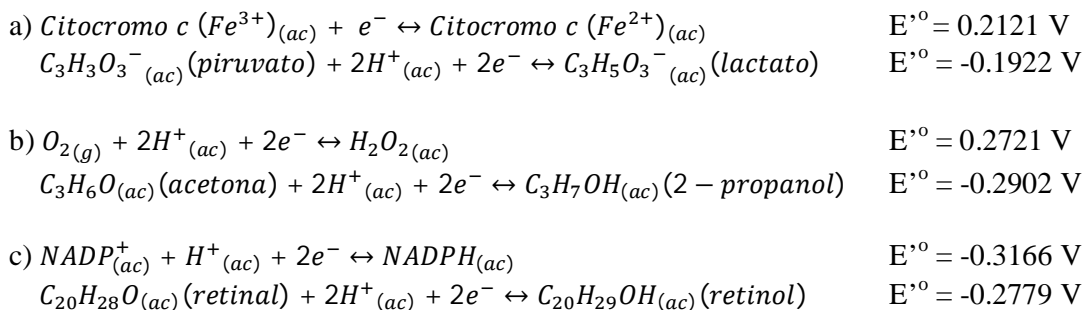


$$E^\circ_{(Pb^{2+}/Pb-ENH)} = -0.113 \text{ V}, E^\circ_{(Zn^{2+}/Zn-ENH)} = -0.763 \text{ V}$$

Ejercicio 3

I) A partir de los siguientes pares de reacciones electroquímicas y sus potenciales estándar (a pH = 7 y fuerza iónica I = 0.25 M), plantee el diagrama de celda para una celda galvánica que

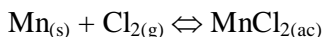
opere de manera espontánea:



II) Calcule la variación de energía libre de Gibbs estándar ($\Delta G'^{\circ}$) para la reacción química global de cada celda.

Ejercicio 4.

Construir una celda en la cual la reacción global en equilibrio sea:

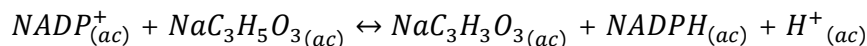


Expresar las semirreacciones de los electrodos y a partir del potencial normal (estándar) de la celda (2.54V), deducir el potencial normal del sistema Mn^{+2}/Mn

DATOS: $E^{\circ}_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1.36 \text{ V}$

Ejercicio 5

A partir de la reacción química entre lactato de sodio y NADP^+ , a 25°C y $\text{pH}=7$, se cumple el siguiente proceso:



a) Plantee la semirreacciones electroquímicas correspondientes.

b) Calcule E° para la reacción química global.

c) Calcule E para $[\text{NADP}^+] = 2 \text{ mM}$, $[\text{NADPH}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = 2.5 \text{ mM}$ y $[\text{NaC}_3\text{H}_3\text{O}_3] = 3 \text{ mM}$.

d) Determine si la reacción es espontánea para las condiciones planteadas en c).

DATOS: $F = 96500 \text{ C/mol}$, $E^{\circ}_{(\text{NADP}^+/\text{NADPH})} = -0.1097 \text{ V}$, $E^{\circ}_{(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3^-/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-)} = 0.221 \text{ V}$.

Ejercicio 6.

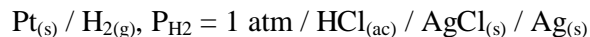
Para la celda:



Calcular: **a)** la solubilidad del AgI y **b)** su constante del producto de solubilidad.
DATOS : $E^\circ_{(\text{AgI}/\text{Ag-ENH})} = -0.152 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag-ENH})} = 0.799 \text{ V}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Ejercicio 7.

La diferencia de potencial a corriente nula (en condiciones de equilibrio dinámico) de la siguiente celda es $E = 0.322 \text{ V}$ a 25°C :



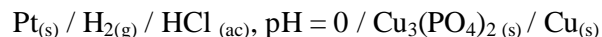
¿Cual es el pH de la disolución electrolítica?

DATOS: $E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag-ENH})} = 0.222 \text{ V}$

Ejercicio 8.

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

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



Ejercicio 9.

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 mmol kg^{-1} . Los coeficientes de actividad del HBr correspondientes a dichas concentraciones son 0.930 y 0.879, respectivamente.

Ejercicio 10.

Dado el siguiente par galvánico:



- Escriba las reacciones electródicas y la reacción química neta del par. Calcule el E° de la celda.
- Calcular la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) del TlCl a 25°C .

DATOS: $E^\circ_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd-ENH})} = -0.4020 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{TlCl}/\text{Tl-ENH})} = -0.5568 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Tl}^+/\text{Tl-ENH})} = -0.3360 \text{ V}$

Problema 1.

Con el siguiente diagrama de celda:

$\text{Pt}_{(s)}/\text{QH}_{2(ac)}, \text{Q}_{(ac)} \text{ SAT, pH} = 4 // \text{CeCl}_{4(ac)}(0.01\text{M}), \text{CeCl}_{3(ac)}(0.02\text{M})/\text{Pt}_{(s)}$ (T = 25°C)

y los siguientes datos:

$$E^{\circ}_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}\text{-ENH})} = 1.440 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{(\text{Q}, \text{QH}_2\text{-ENH})} = 0.704 \text{ V}$$

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

b) Calcular E_{Celda} y ΔG°

Problema 2

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

- 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:

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})} = 0.188 \text{ V a una T} = 25^{\circ}\text{C}$$

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

- 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.

$$\text{DATOS: } E^{\circ}_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})} = 0.2422 \text{ V, } E^{\circ}_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = 0.2222 \text{ V.}$$

Problema 3

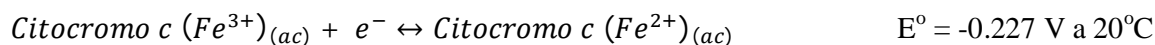
Se desea construir una celda galvánica, en la que la semirreacción de oxidación corresponda al par NAD^+/NADH , cuyo potencial estándar de reducción varía con el pH como se muestra en la Tabla 1. A su vez, se dispone de dos posibles semirreacciones de reducción, correspondientes a los pares $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$ y Citocromo c(Fe^{3+})/Citocromo c(Fe^{2+}). La variación del potencial estándar de estos pares con el pH también se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Potenciales estándar de reducción (E°) en función del pH, expresado en V.		
Par	pH = 7	pH = 8
NAD ⁺ /NADH	-0.3227	-0.3523
O ₂ (g)/H ₂ O ₂	0.2741	0.2149
Citocromo c(Fe ³⁺)/Citocromo c(Fe ²⁺)	0.2223	0.2223

- Determine el par de semirreacciones más favorable desde el punto de vista termodinámico a pH = 7. Considere la semirreacción de reducción del citocromo c como la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺.
- Plantee el diagrama de celda correspondiente a la parte a).
- ¿Espera que el resultado de la parte a) sea el mismo si se trabaja a pH = 8? Justifique.

Problema 4

Se realizó un estudio sobre la dependencia del potencial estándar de reducción (E°) de la reducción de citocromo c bovino con la temperatura, adsorbiendo la proteína sobre un electrodo de oro y variando la temperatura en el rango 5 – 35 °C, obteniéndose una gráfica lineal. La reducción del citocromo c ocurre según la semirreacción:



- Teniendo en cuenta que la pendiente de la gráfica E vs T en el rango lineal es igual a $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$, determine las propiedades termodinámicas (ΔG° , ΔS° y ΔH°) de la reacción a 25 °C.
- Se sabe que el citocromo c forma un aducto con la cardiolipina (LP) durante la apoptosis, lo cual modifica las propiedades termodinámicas de la reducción de citocromo c.

Teniendo en cuenta que E° para la reducción del aducto citocromo c – LP es -0.214 V a 20 °C, determine si la unión de cardiolipina hace a la reducción del citocromo c más o menos favorable desde el punto de vista termodinámico a 20 °C.