

PRÁCTICO 13

PARES GALVÁNICOS EN CIRCUITO ABIERTO

Curso de Química General/Química I 2021
Laboratorio de Electroquímica Fundamental

DOCENTES

TEÓRICO

Erika Teliz

erikateliz@gmail.com

PRÁCTICO

Matilde Abboud

abboudmatilde@gmail.com

Giannina Salati

gianninamaria1997@gmail.com

ECUACIÓN DE NERNST: dependencia del potencial con las concentraciones

Semirreacción de reducción: $REACTIVOS + ne^- \leftrightarrow PRODUCTOS$

Semirreacción de oxidación: $PRODUCTOS \leftrightarrow REACTIVOS + ne^-$

Ecuación de Nernst: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[REACTIVOS]}{[PRODUCTOS]} \right)$

Ecuación de Nernst: $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[PRODUCTOS]}{[REACTIVOS]} \right)$

n : nº de electrones intercambiados en la reacción

$$R = 8.314 \frac{J}{mol K} \quad F = 96500 \frac{C}{mol}$$

$$\ln(x) = \ln(10) \log(x) = 2.303 \log(x)$$

$$Si T = 25^\circ C = 298K \Rightarrow \frac{2.303 R T}{F} = 0.059$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[REACTIVOS]}{[PRODUCTOS]} \right)$$

$$E_{CELDA} = E_{REDUCCIÓN} - E_{OXIDACIÓN}$$

$$E_{CELDA}^0 = E_{REDUCCIÓN}^0 - E_{OXIDACIÓN}^0$$

E^0 : potencial estándar o normal de reducción a 25°C (298K)

Diagrama de celda:

OXIDACIÓN

//

REDUCCIÓN



/: separa fases

//: puente salino

,: separa especies dentro de una misma fase

TERMODINÁMICA ELECTROQUÍMICA

Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.

$$\Delta G = -nFE \quad \Delta G^0 = -nFE^0 \text{ (a } 298 \text{ K)}$$

ΔG^0 : energía libre de Gibbs estándar o normal a 25°C

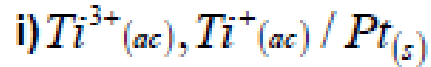
$$\Delta G_{CELDA} = \Delta G_{REDUCCIÓN} - \Delta G_{OXIDACIÓN}$$

$$\Delta G^0_{CELDA} = \Delta G^0_{REDUCCIÓN} - \Delta G^0_{OXIDACIÓN}$$

Kps: constante del producto de solubilidad, es una constante termodinámica de equilibrio.

En el equilibrio químico: $\Delta G_{CELDA} = 0$, entonces $\Delta E_{CELDA} = 0$

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



$$E^0_{(Ti^{3+}/Ti^{+}-ENH)} = 1.252 \text{ V}$$

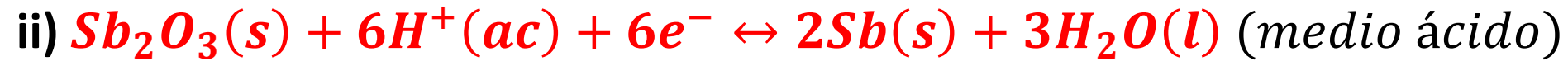


$$E = E^0_{(Ti^{3+}/Ti^{+}-ENH)} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{+}]} \right)$$

$$E = 1.252 \text{ V} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{+}]} \right)$$



$$E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb-ENH})} = 0.152 \text{ V}$$



$$E = E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb-ENH})} + \frac{RT}{6F} \ln([\text{H}^+]^6)$$

$$E = E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb-ENH})} + \frac{0.059}{6} \log([\text{H}^+]^6)$$

$$\log(a)^b = b * \log(a)$$

$$E = E^0_{(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb-ENH})} + \frac{\cancel{6} * 0.059}{\cancel{6}} \log([\text{H}^+])$$

Sabiendo que $pH = -\log([\text{H}^+])$

$$E = 0.152 \text{ V} - 0.059 \text{ pH}$$



$$E^0_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag-ENH})} = 0.342 \text{ V}$$



$$E = E^0_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag-ENH})} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} \right) \Rightarrow E = E^0_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag-ENH})} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} \right)$$

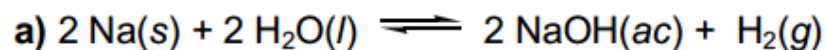
$$E = E^0_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag-ENH})} + \frac{0.059}{2} (\overset{=0}{\log(1)} - \log([\text{OH}^-]^2))$$

$$E = E^0_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag-ENH})} - 0.059 \log([\text{OH}^-])$$

Sabiendo que $pOH = -\log([\text{OH}^-])$

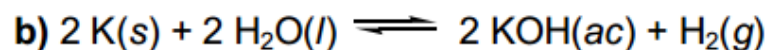
$$E = 0.342 \text{ V} + 0.059 pOH$$

(6) 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:

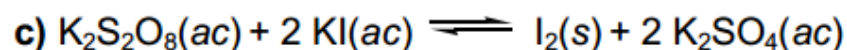


$$E^\circ_{(\text{Na}^+/\text{Na-ENH})} = -2.710 \text{ V}$$

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



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



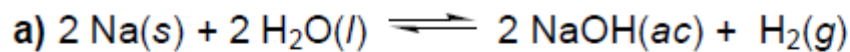
$$E^\circ_{(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ENH})} = 2.010 \text{ V}$$

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



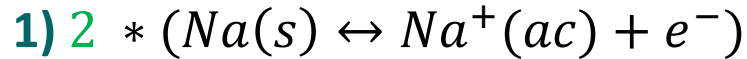
$$E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb-ENH})} = -0.113 \text{ V}$$

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

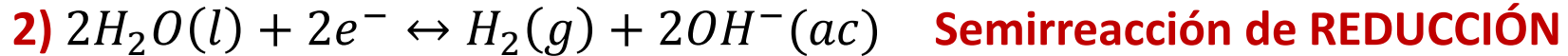


$$E^\circ_{(\text{Na}^+/\text{Na-ENH})} = -2.710 \text{ V}$$

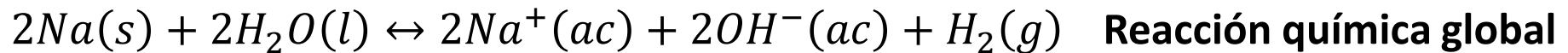
$$E^\circ_{(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{-ENH})} = 0.826 \text{ V}$$



Semirreacción de OXIDACIÓN



Semirreacción de REDUCCIÓN



Reacción química global

$$\Delta G_1^0 = -nFE^\circ_{(\text{Na}^+/\text{Na-ENH})} = 261.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$n = 1$$

$$\Delta G_2^0 = -nFE^\circ_{(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{-ENH})} = -159.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

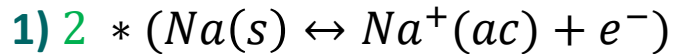
$$n = 2$$

$$\Delta G_{\text{CELDA}}^0 = \Delta G_{\text{REDUCCIÓN}}^0 - \Delta G_{\text{OXIDACIÓN}}^0$$

$$\Delta G_{\text{CELDA}}^0 = \Delta G_2^0 - 2\Delta G_1^0$$

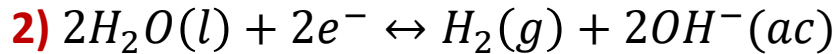
$$\Delta G_{\text{CELDA}}^0 = -682.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

OTRA FORMA DE RESOLVER EL EJERCICIO:



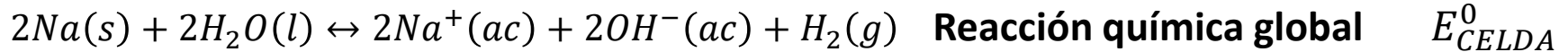
Semirreacción de OXIDACIÓN

$$E_{(Na^+/Na-ENH)}^0 = -2.710 V$$



Semirreacción de REDUCCIÓN

$$E_{(H_2O/H_2-ENH)}^0 = 0.826 V$$



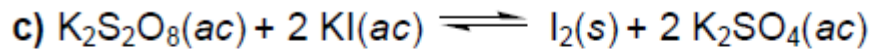
$$E_{CELDA}^0 = E_{REDUCCIÓN}^0 - E_{OXIDACIÓN}^0$$

$$E_{CELDA}^0 = E_{(H_2O/H_2-ENH)}^0 - E_{(Na^+/Na-ENH)}^0 = 0.826 V - (-2.710 V) = 3.536 V$$

$$\Delta G_{CELDA}^0 = -nFE_{CELDA}^0$$

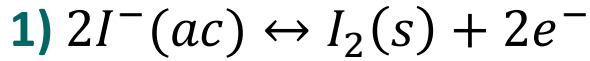
$$\Delta G_{CELDA}^0 = -2 * \frac{96500 C}{mol} * 3.536 V$$

$$\Delta G_{CELDA}^0 = -682.4 \frac{kJ}{mol}$$

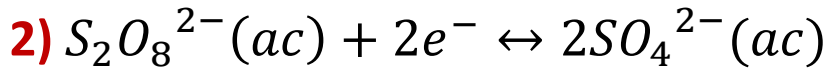


$$E^{\circ}_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}-ENH)} = 2.010 \text{ V}$$

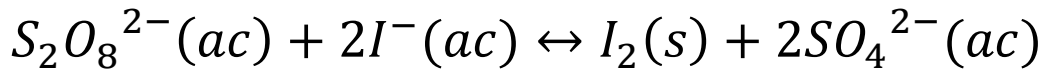
$$E^{\circ}_{(I_2/I^-ENH)} = 0.636 \text{ V}$$



Semirreacción de OXIDACIÓN



Semirreacción de REDUCCIÓN



Reacción química global

$$\Delta G_1^0 = -nFE^{\circ}_{(I_2/I^-ENH)} = -122.75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad n = 2$$

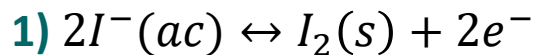
$$\Delta G_2^0 = -nFE^{\circ}_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}-ENH)} = -387.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad n = 2$$

$$\Delta G_{CELDA}^0 = \Delta G_{REDUCCIÓN}^0 - \Delta G_{OXIDACIÓN}^0$$

$$\Delta G_{CELDA}^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$$

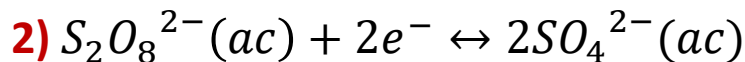
$$\Delta G_{CELDA}^0 = -265.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

OTRA FORMA DE RESOLVER EL EJERCICIO:



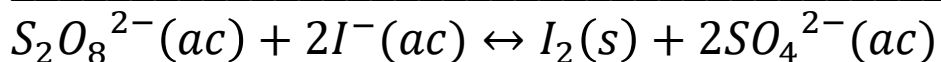
Semirreacción de **OXIDACIÓN**

$$E_{(I_2/I^{-}-ENH)}^0 = 0.636 V$$



Semirreacción de **REDUCCIÓN**

$$E_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}-ENH)}^0 = 2.010 V$$



Reacción química global E_{CELDA}^0

$$E_{CELDA}^0 = E_{REDUCCIÓN}^0 - E_{OXIDACIÓN}^0$$

$$E_{CELDA}^0 = E_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}-ENH)}^0 - E_{(I_2/I^{-}-ENH)}^0 = 2.010 V - 0.636 V = 1.374 V$$

$$\Delta G_{CELDA}^0 = -nFE_{CELDA}^0$$

$$\Delta G_{CELDA}^0 = -2 * \frac{96500C}{mol} * 1.374 V$$

$$\Delta G_{CELDA}^0 = -265.2 \frac{kJ}{mol}$$

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

a) Calcular la solubilidad del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.



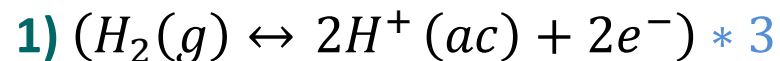
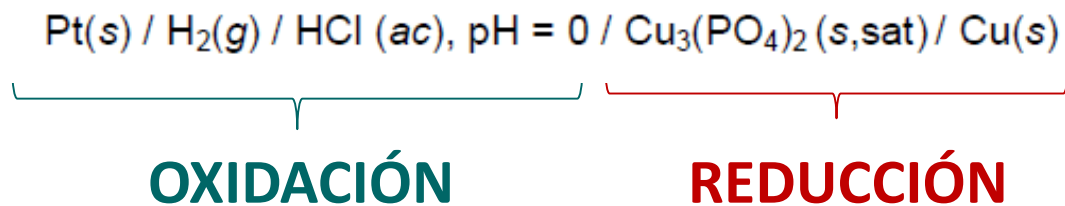
Inicial	C	---	---
Equilibrio	C - s	3s	2s

$$Kps = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2}{[\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2]} = 1 \Rightarrow Kps = [\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

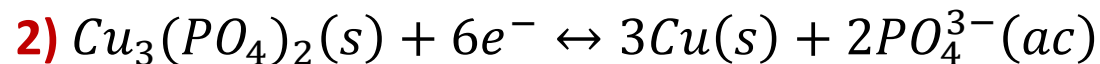
$$Kps = [3s]^3 [2s]^2 = 108 s^5 = 1.3 \times 10^{-37}$$

$$s_{\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2} = \left(\frac{1.3 \times 10^{-37}}{108} \right)^{1/5} \Rightarrow s_{\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2} = 1.6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

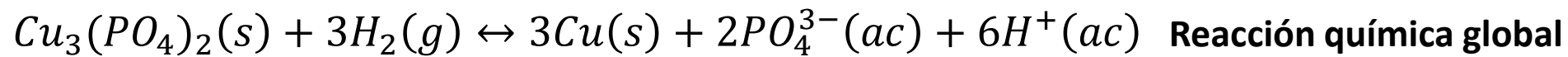
b) Calcular a 25°C la diferencia de potencial normal en condiciones de equilibrio dinámico para la celda:



Semirreacción de OXIDACIÓN



Semirreacción de REDUCCIÓN



$$E_{CELDA}^0 = ?$$

En equilibrio $\rightarrow E_{CELDA} = 0$

$$E_{CELDA} = E_{CELDA}^0 + \frac{0.059}{6} \log \left(\frac{(\text{PH}_2)^3}{[\text{PO}_4^{3-}]^2 [\text{H}^+]^6} \right)$$

\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 $= 0$ $E_{REDUCCIÓN}^0 - E_{OXIDACIÓN}^0$ $\text{pH} = 0 \rightarrow [\text{H}^+] = 1 \text{ M}$
 $E_{(H^+/H_2)}^0 = 0$

= 1 atm (condiciones normales)

$$E_{CELDA}^0 = -\frac{0.059}{6} \log \left(\frac{1}{[PO_4^{3-}]^2} \right)$$

$$E_{CELDA}^0 = -\frac{0.059}{\cancel{6}} (\overset{=0}{\log(1)} - \cancel{2} \log([PO_4^{3-}]))$$

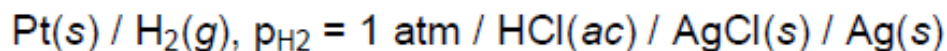
3

$$[PO_4^{3-}] = 2s = 2 * 1.6 \cdot 10^{-8} M = 3.2 \cdot 10^{-8} M$$

$$E_{CELDA}^0 = \frac{0.059}{3} \log(3.2 \cdot 10^{-8} M)$$

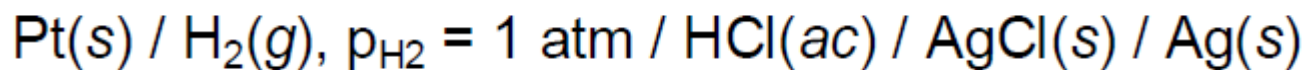
$$E_{CELDA}^0 = -0.147 V$$

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



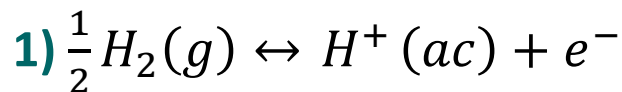
es $E = 0.322 \text{ V}$ a 25°C . ¿Cual es el pH de la disolución electrolítica?

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



OXIDACIÓN

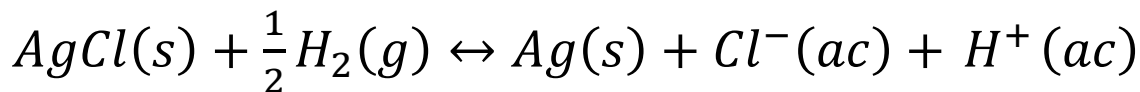
REDUCCIÓN



Semirreacción de OXIDACIÓN



Semirreacción de REDUCCIÓN



Reacción química global



$$E_{CELDA} = E_{CELDA}^0 + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{(PH_2)^{1/2}}{[H^+][Cl^-]} \right)$$

$$E_{CELDA}^0 = E_{RED}^0 - E_{OXI}^0 = E_{(AgCl/Ag_ENH)}^0 - \overset{=0}{E_{(H^+/H_2)}^0} \Rightarrow E_{CELDA}^0 = E_{(AgCl/Ag_ENH)}^0$$

$n = 1e^-$ intercambiado

$$PH_2 = 1 \text{ atm}$$



$$E_{CELDA} = E_{(AgCl/Ag_ENH)}^0 + 0.059 \log \left(\frac{1}{[H^+]^2} \right)$$

$$E_{CELDA} = E_{(AgCl/Ag_{ENH})}^0 + 0.059 \log \left(\frac{1}{[H^+]^2} \right)$$

$$E_{CELDA} = E_{(AgCl/Ag_{ENH})}^0 + 0.059 (\overset{=0}{\log(1)} - 2 \log([H^+]))$$

$$E_{CELDA} = E_{(AgCl/Ag_{ENH})}^0 - 2 * 0.059 \log([H^+])$$

Sabiendo que $pH = -\log([H^+])$

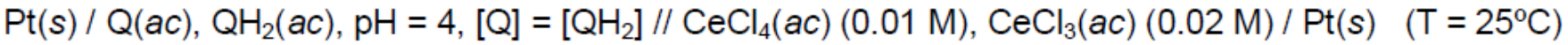
$$E_{CELDA} = E_{(AgCl/Ag_{ENH})}^0 + 2 * 0.059 pH$$

$$\downarrow$$
$$0.322 \text{ V}$$

$$\downarrow$$
$$0.222 \text{ V}$$

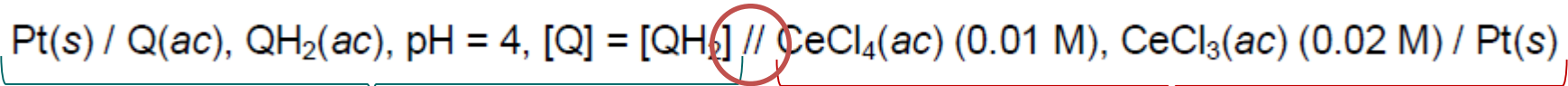
$$0.322 \text{ V} = 0.222 \text{ V} + 2 * 0.059 pH \Rightarrow \mathbf{pH = 0.85}$$

(13) Con el siguiente diagrama de celda:



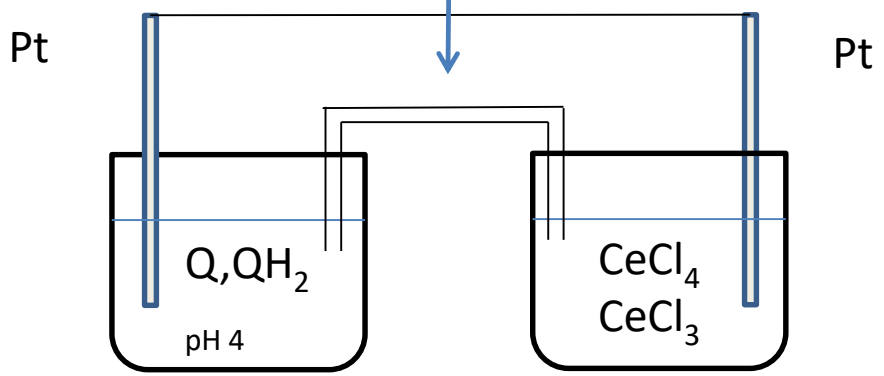
y los siguientes datos: $E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}-\text{ENH})} = 1.44 \text{ V}$, $E^\circ_{(\text{Q},\text{QH}_2)} = 0.704 \text{ V}$

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



OXIDACIÓN

REDUCCIÓN



Pt(s) / Q(ac), QH₂(ac), pH = 4, [Q] = [QH₂] // CeCl₄(ac) (0.01 M), CeCl₃(ac) (0.02 M) / Pt(s)


Semirreacción de OXIDACIÓN: $QH_2(ac) \leftrightarrow Q(ac) + 2H^+(ac) + 2e^-$

$$E_{(Q/QH_2)} = E_{(Q/QH_2)}^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} \right) \quad [Q] = [QH_2]$$

$$E_{(Q/QH_2)} = E_{(Q/QH_2)}^0 + 0.059 \log([H^+])$$

Sabiendo que $pH = -\log([H^+])$

$$E_{(Q/QH_2)} = E_{(Q/QH_2)}^0 - 0.059 \, pH$$



$$E_{(Q/QH_2)} = 0.468 \, V$$

Pt(s) / Q(ac), QH₂(ac), pH = 4, [Q] = [QH₂] // CeCl₄(ac) (0.01 M), CeCl₃(ac) (0.02 M) / Pt(s)

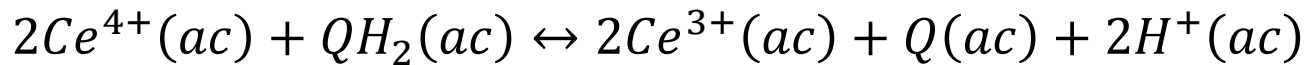
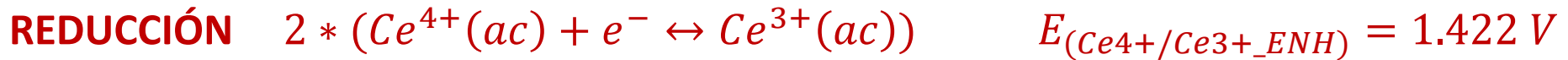
Semirreacción de REDUCCIÓN: $Ce^{4+}(ac) + e^{-} \leftrightarrow Ce^{3+}(ac)$

$$E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+}_{ENH})} = E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+}_{ENH})}^0 + 0.059 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right)$$

$$E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+}_{ENH})} = 1.44 V + 0.059 \log \left(\frac{0.01 M}{0.02 M} \right)$$

$$E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+}_{ENH})} = 1.422 V$$

b) Calcular E_{celda} y ΔG° .



$$E_{\text{CELDA}} = E_{\text{RED}} - E_{\text{OXI}} = E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+}_{ENH})} - E_{(Q/QH_2)} = 1.422 V - 0.468 V$$

$$E_{\text{CELDA}} = 0.954 V$$

$$E_{\text{CELDA}}^{\circ} = E_{\text{RED}}^{\circ} - E_{\text{OXI}}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{CELDA}}^{\circ} = -nFE_{\text{CELDA}}^{\circ} = -nF(E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+}_{ENH})}^{\circ} - E_{(Q/QH_2)}^{\circ})$$

↓
2

↓
1.44 V

↓
0.704 V

$$\Delta G_{\text{CELDA}}^{\circ} = -142.048 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$