

Pauta Aux 9

Pregunta 1

Un electroquímico está estudiando una celda galvánica compuesta por los siguientes elementos:

1. Un electrodo de zinc (Zn) en una solución de Zn^{+2} con una concentración de 0.10 [M].
2. Un electrodo de cobre (Cu) en una solución de Cu^{+2} con concentración 0.01 [M].

Las reacciones de reducción estándar para los dos semi-elementos son:

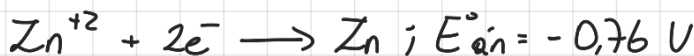
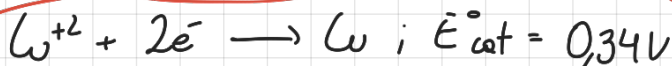


- a) Calcule el potencial estándar de la celda (E°_{celda}).
- b) Determine el potencial de la celda (E_{celda}) bajo las condiciones dadas usando la ecuación de Nerst.
- c) Si el electrodo de cobre se sumerge en una solución que contiene NH_3 formado por el complejo $Cu(NH_3)_4^{+2}$, cuya constante de formación es $K_f = 1 \cdot 10^{13}$, calcule la nueva concentración de Cu^{+2} en equilibrio.
- d) Calcule el nuevo potencial de la celda (E_{celda}) después que se haya alcanzado el equilibrio con el complejo $Cu(NH_3)_4^{+2}$.

- a) Primero identificamos el ánodo y cátodo, como tenemos una **celda galvánica** tenemos una **reacción espontánea**, en este caso el de **mayor** potencial se **reduce** (reacción **cátodica**) y el de **menor** se **oxida** (reacción **anódica**)

El potencial estándar de la celda se calcula como:

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{cat} - E^\circ_{an} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 V$$



Hint:

Reacciones
Espontáneas RED- OX

$$\hookrightarrow E^\circ_{cel} = E^\circ_{red} - E^\circ_{ox} \\ = E^\circ_{cat} - E^\circ_{an}$$

- b) Para calcular el potencial bajo ciertas condiciones usamos la ecuación de Nerst.

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{0,0591}{z} \log Q ; \text{ donde } Q \text{ es el cociente de reacción y } z \text{ el número de } e^- \text{ transferidos.}$$

$$Q = \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]} = \frac{0,1}{0,01} = 10 \rightsquigarrow \text{ Viene de la reacción global:}$$



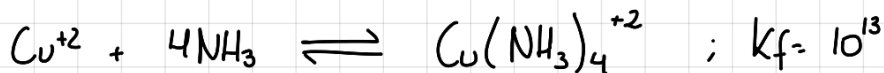
Es decir, sumar las semirreacciones en sus órdenes correspondiente

$$z = 2e^-$$

$$\text{Así: } E_{cel} = 1,1 - \frac{0,0591}{2} \log 10$$

$$E_{cel} = 1,0704 V$$

c) Vemos la reacción de formación del compuesto:



$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{NH}_3]^4} ; \text{Como } K_f \text{ es tan grande y } \text{NH}_3 \text{ está en exceso:}$$
$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]_{\text{eq}} \approx [\text{Cu}^{+2}]_0 \quad \text{Casi todo el } \text{Cu}^{+2} \text{ se convierte en producto.}$$

DATO ADICIONAL: $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 0,1 \text{ M}$

$$\text{Así: } [\text{Cu}^{+2}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]}{K_f \cdot [\text{NH}_3]^4} = \frac{0,01 \text{ M}}{10^{13} \cdot (0,1)^4} = 10^{-10} \text{ M.}$$

d) Calculamos el potencial como en la parte b), como cambia la concentración volvemos a calcular Q

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]} = \frac{0,1}{10^{-10}} = 10^9$$

$$E_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{cel}} - \frac{0,0591}{2} \log(10^9)$$

$$E_{\text{cel}} = 0,8336 \text{ V}$$

Pregunta 2

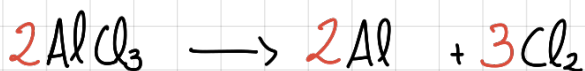
La producción de aluminio posee diversas rutas de purificación. Una de ellas es la electrólisis del cloruro de aluminio (AlCl_3) fundido para dar aluminio metálico y cloro gaseoso.

a) Escriba las semirreacciones y ecuación global, indicando los electrones transferidos.

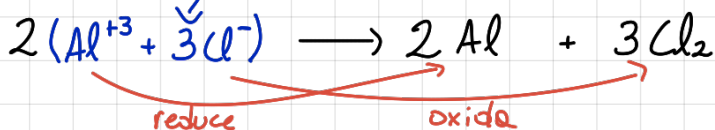
b) Si se hace pasar 1 [A] de electricidad por 1 [h] ¿Cuántos gramos de aluminio se depositan?

Dato: $R = 8,31 \text{ [J/mol K]}$; $F = 96500 \text{ [J/mol V]}$

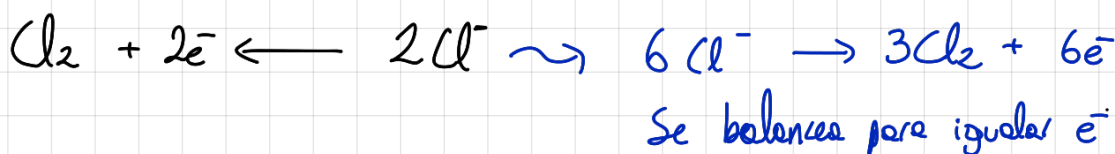
a) Planteamos la reacción del enunciado:



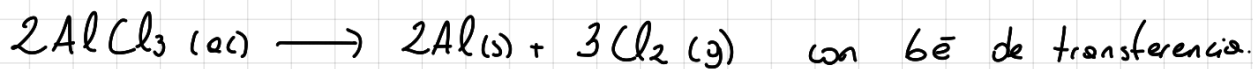
$\left\{ \begin{array}{l} \text{se puede escribir} \\ \text{como:} \end{array} \right.$



Las semirreacciones son: (se obtienen de la tabla de potenciales)



Así la reacción global es



b) Sabemos que $A = \frac{C}{s}$:

$$\downarrow A \cdot 1\text{h} \cdot \frac{3600\text{s}}{1\text{h}} = 3600\text{C}$$

$$n_{e^-} = \frac{3600\text{C}}{96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 0,037\text{ mol } e^-$$

Por la relación mol Al/mol e^- sabemos que por cada 3 e^- transferidos, se deposita un mol de Al.

$$n_{\text{Al}} = \frac{0,037}{3} = 0,0123 \text{ moles de Al.}$$

Lo pasamos a gramos:

$$m_{\text{Al}} = 0,0123 \text{ mol} \cdot 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,333 \text{ g de Al}$$

Esto es análogo a la ley de Faraday:

$$m = \frac{\overset{\substack{\text{corriente} \rightarrow \text{tiempo}}}{I \cdot t} \cdot \overset{\substack{\text{peso atómico} \\ \text{del metal}}}{PM}}{\underset{\substack{\downarrow \\ e^- \text{ transferidos}}}{n \cdot F}} \quad \rightarrow \text{Const. de Faraday}$$

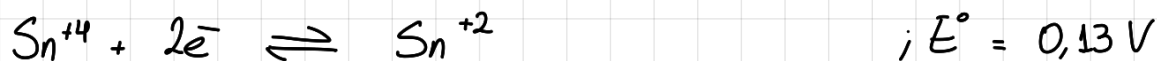
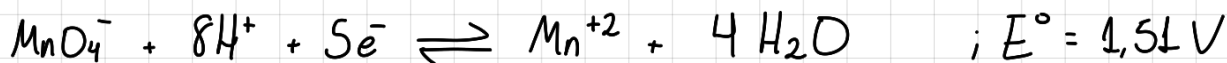
masa de metal depositado

Pregunta 3

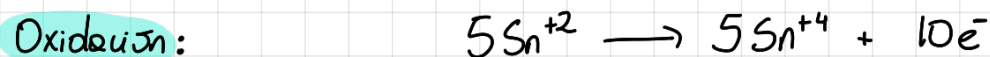
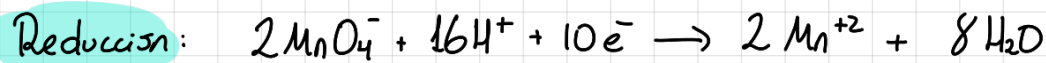
Para la pila galvánica formada por $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ y $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$:

- a) Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción balanceadas, la reacción global balanceada y el potencial estándar de la celda.
- b) ¿A qué pH el potencial será igual a 1 [V] a 25 [°C] si las concentraciones de los iones MnO_4^- , Mn^{+2} , Sn^{+4} , Sn^{+2} son 1 [M]?

a) Obtenemos de la tabla de potenciales las reacciones que relacionen los compuestos:



Como es una celda galvánica, el mayor potencial se reduce y el menor se oxida. Igualamos los electrones para formar la reacción global.

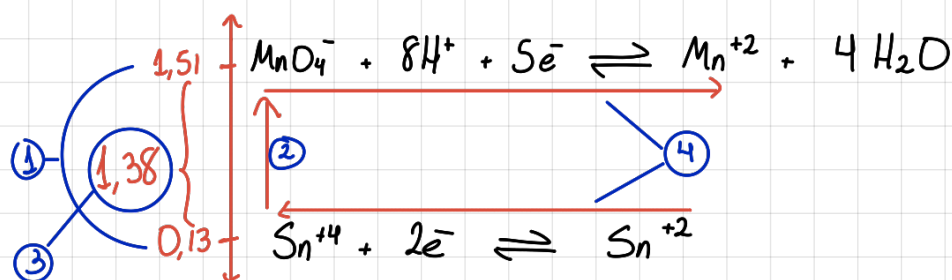


Rxn Global:



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 1,51 - 0,13 = 1,38 \text{ V}$$

OTRO METODO:



- ① Ubicar semirreacciones en una recta
- ② Si la celda es galvánica, la flecha va hacia arriba, si es electrolítica la flecha va hacia abajo
- ③ La distancia entre los puntos indica el potencial de la celda. La flecha el signo ($\uparrow \Rightarrow +$; $\downarrow \Rightarrow -$)
- ④ Unir flechas para que todas vayan en el mismo sentido, representa el flujo de electrones e indica el sentido de reacción
- ⑤ Igualar electrones y sumar reacciones para formar la reacción global

b) Planteamos la ecuación de Nerst:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{z} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{+2}]^2 [\text{Sn}^{+4}]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16} [\text{Sn}^{+2}]^5} \right)$$

$$1 = 1,38 - \frac{0,0591}{10} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^{16}} \right)$$

$$\Rightarrow \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^{16}} \right) = 64,3 \Rightarrow \underbrace{-\log([\text{H}^+])}_{\text{pH}} = 4,02$$

$$\text{pH} = 4,02$$