



Guía de ejercicios Auxiliar 10: Ecuación de Nernst, electrólisis y pH

Pregunta 1

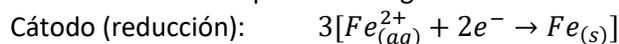
Para la siguiente celda electroquímica:



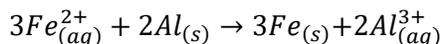
Si los potenciales normales de electrodo del Al^{3+} y del Fe^{2+} son respectivamente, $-1,676\text{ V}$ y $-0,440\text{ V}$, ¿cuál es el potencial de la celda?

Solución:

Las semireacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La reacción global es:



Opción 1

El potencial de la celda se calcula mediante la siguiente expresión

$$E^{\circ}_{\text{CEL}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = (-0,444) [\text{V}] - (-1,676) [\text{V}] = 1,236 [\text{V}]$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a los estándares, disolución 1M, para calcular el potencial de la celda es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{z} \cdot \log\left(\frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^3}\right) = 1,236 - \frac{0,0592}{6} \cdot \log\left(\frac{(0,18)^2}{(0,85)^3}\right) = 1,248 [\text{V}]$$

Opción 2

$$E^{\circ}_{\text{CEL}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$$

Como las condiciones de los electrodos son diferentes a las estándar, disoluciones 1M, para calcular el potencial de la celda es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{z} \cdot \log\left(\frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}\right)$$

Sustituyéndola para cada semicelda:

$$E_{\text{cátodo}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = (-0,440) - \frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{(0,85)}\right) = -0,442 [\text{V}]$$

$$E_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} - \frac{0,0592}{3} \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Al}^{3+}]}\right) = (-1,676) - \frac{0,0592}{3} \cdot \log\left(\frac{1}{(0,15)}\right) = -1,690 [\text{V}]$$

$$\text{Luego } E^{\circ}_{\text{CEL}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -0,442 [\text{V}] - (-1,690) [\text{V}] = 1,248 [\text{V}]$$

Pregunta 2

Si a una disolución acuosa de SbCl_3 neutro se le realiza una electrólisis se obtiene Sb sólido y Cl_2 gas.



fcfm

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

IQ2211-2 Química Semestre Primavera 2022

Profesoras: Isadora Berlanga

Tamara Bruna

Auxiliares: Bárbara Andrade Rojas

Jorge Palma Uribe

Auxiliar laboratorio: Daniela Balbontín Campomanes

21/11/2022

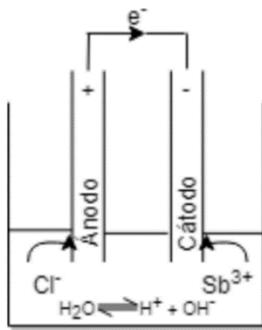
a) Dibuje la celda electrolítica, identificando todas sus partes, la dirección del flujo de electrones, escriba las semireacciones que tienen lugar en el cátodo y el ánodo, así como la reacción global del proceso, y calcule potencial de la celda en condiciones estándar correspondiente a la reacción global.

b) Si le aplicamos una corriente de 1.5 A durante 2h, calcule la masa de antimonio y el volumen de cloro gaseoso medido a 25 °C y 1 atm.

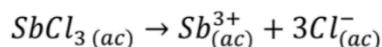
Datos: $F = 96485 \text{ [Cmol}^{-1}\text{]}$; $R = 0.082 \text{ [atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$; $E^\circ(\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}) = 0.29 \text{ [V]}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ [V]}$.

Solución:

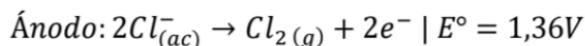
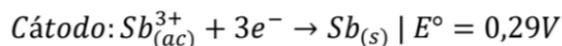
a)



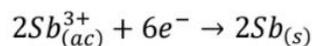
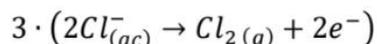
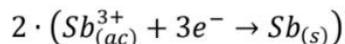
Se tiene la disolución:



En la celda, ocurren las siguientes semireacciones:



Balanceamos las semireacciones para obtener la reacción global:



Así, se obtiene la reacción global:



fcfm

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

IQ2211-2 Química Semestre Primavera 2022

Profesoras: Isadora Berlanga

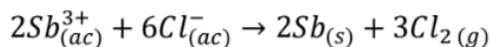
Tamara Bruna

Auxiliares: Bárbara Andrade Rojas

Jorge Palma Uribe

Auxiliar laboratorio: Daniela Balbontín Campomanes

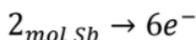
21/11/2022



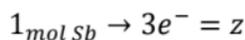
Además, se tiene un potencial estándar de:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cat} - E^{\circ}_{an} = 0,29V - 1,36V = -1,07V$$

b) Se tiene la relación



Por lo que los electrones involucrados en la reacción de 1 mol son:



Utilizando ley de Faraday:

$$n_{Sb} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{1,5 \left[\frac{C}{s} \right] \cdot 2[h] \cdot 3600 \left[\frac{s}{h} \right]}{3e^{-} \cdot 96500 \left[\frac{C}{mol} \right]}$$
$$n_{Sb} = 0,037[mol]$$

Por lo tanto:

$$m_{Sb} = n_{Sb} \cdot PM_{Sb} = 0,037[mol] \cdot 121,76 \left[\frac{g}{mol} \right]$$
$$m_{Sb} = 4,54[g]$$

Por otro lado, la relación estequiométrica entre Sb y Cl₂ es 2:3, por lo que, por cada mol de Sb producido, se generan 3/2 mol de Cl₂

$$n_{Cl_2} = \frac{3}{2} n_{Sb} = \frac{3}{2} \cdot 0,037[mol] = 0,056[mol]$$

Usando Gases Ideales, se obtiene:

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{0,056[mol] \cdot 0,082 \left[\frac{L \cdot atm}{mol \cdot K} \right] \cdot 298[K]}{1[atm]} = 1,356[L]$$



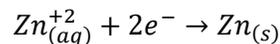
Pregunta 3

Calcule la magnitud indicada para cada una de las siguientes electrólisis.

- La masa de Zn depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 1,87 A durante 42,5 min. Dato $PM(Zn) = 65,38[g/mol]$
- El tiempo necesario para producir 2,79 g de I_2 en el ánodo al pasar una corriente de 1,75 A por $KI(aq)$. Dato $PM(I) = 126,9[g/mol]$

Solución:

- a) Identificamos la semirreacción de reducción en el cátodo:



Para encontrar la masa de zinc depositado, debemos determinar la cantidad de electrones generados en un tiempo dado. Como sabemos que cada ion zinc(ii) precisa dos electrones, se puede calcular la masa conociendo el número de moles de electrones

Primero se puede determinar el número de moles de electrones implicados utilizando:

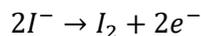
$$n_{e^-} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{1,87[A] \cdot 42,5[min] \cdot \frac{60[s]}{1[min]}}{96485 \left[\frac{C}{mol e^-} \right] \cdot \frac{1[A \cdot s]}{1[C]}} = 4,9422 \cdot 10^{-2} [mol e^-]$$

Los moles de $Zn_{(s)}$ producida en el cátodo por este número de moles de electrones es:

$$n_{Zn} = n_{e^-} \cdot \frac{coef_{Zn}}{coef_{e^-}} = 4,9422 \cdot 10^{-2} [mole^-] \cdot \frac{1[mol Zn]}{2[mole^-]} = 2,4711 \cdot 10^{-2} [mol Zn]$$

$$\text{Luego } m_{Zn} = n_{Zn} \cdot PM = 2,4711 \cdot 10^{-2} [mol Zn] \cdot 65,38 \left[\frac{g}{mol Zn} \right] = 1,6156[g]$$

- b) Identificamos la semirreacción de oxidación en el ánodo:



Para determinar el tiempo de producción es necesario encontrar la cantidad de electrones utilizados.

Primero para determinar los electrones se debe pasar la masa de yodo dada a moles:

$$n_{I_2} = \frac{m_I}{PM} = \frac{2,79[g]}{2 \cdot 126,9 \left[\frac{g}{mol I_2} \right]} = 1,0992 \cdot 10^{-2} [mol I]$$

$$\text{Luego } n_{e^-} = n_{I_2} \cdot \frac{coef_{e^-}}{coef_{I_2}} = 1,0992 \cdot 10^{-2} [mol I] \cdot \frac{2[mole^-]}{1[mol I_2]} = 2,1985 \cdot 10^{-2} [mol e^-]$$

Luego utilizamos:

$$n_{e^-} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{1,75[A] \cdot t}{96485 \left[\frac{C}{mol e^-} \right] \cdot \frac{1[A \cdot s]}{1[C]}} = 2,1985 \cdot 10^{-2} [mol e^-] \quad \therefore t = 1212,1275[s]$$

El tiempo necesario para producir 2,79 g de I_2 es de 20,2 [min]

Pregunta 4

En distintas celdas galvánicas usted posee estas tres reacciones redox, ¿Cuáles son posibles y cuáles no? Justifique (TIP: considere el potencial de reducción).

- $Cd/Cd^{+2} // Cu^{+2}/Cu$
- $Fe/Fe^{+3} // Li^+/Li$
- $Au/Au^{+3} // Cu^{+2}/Cu$



fcfm

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

IQ2211-2 Química Semestre Primavera 2022

Profesoras: Isadora Berlanga
Tamara Bruna

Auxiliares: Bárbara Andrade Rojas
Jorge Palma Uribe

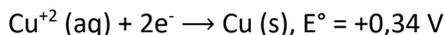
Auxiliar laboratorio: Daniela Balbontín Campomanes
21/11/2022

Solución:

Conociendo los valores de potencial para cada especie involucrada, se puede verificar si la reacción ocurre de manera espontánea $E^{\circ}_{\text{Cel}} > 0$ (celda galvánica) o no $E^{\circ}_{\text{Cel}} < 0$ (celda electrolítica)

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Las reacciones junto con los valores de los potenciales estándar son extraídos del Petrucci o de alguna cátedra:



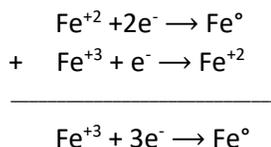
HINT: Recuerden que los coeficientes estequiométricos de la fórmula global NO afectan el valor del potencial de la semi celda correspondiente.

a) $E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{Cátodo}} - E^{\circ}_{\text{Ánodo}}$
 $= +0,34 \text{ V} - (-0,403 \text{ V})$
 $= 0,743 \text{ V} > 0$, por lo que **sí ocurre** la reacción.

b) Si se busca la reacción $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$, encontrarán que no está rotulada, por lo tanto no se sabe el valor de su potencial, pero eso no impide que no pueda ser calculada. Lo que sí encontrarán son las sgtes reacciones con sus respectivos potenciales:



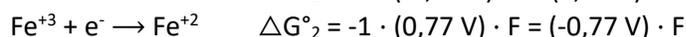
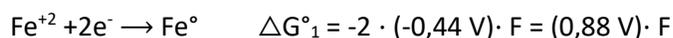
Si se dan cuenta, al sumar ambas reacciones, da la reacción deseada, de este modo:



Pero los potenciales (E°) no pueden ser sumados directamente, sino que se debe hacer una conversión previa usando la Energía Libre de Gibbs (ΔG), recordando que:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{cél}} = -nFE^{\circ}_{\text{cél}}$$

Por lo tanto, el Gibbs de cada reacción es:





fcfm

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

IQ2211-2 Química Semestre Primavera 2022

Profesoras: Isadora Berlanga

Tamara Bruna

Auxiliares: Bárbara Andrade Rojas

Jorge Palma Uribe

Auxiliar laboratorio: Daniela Balbontín Campomanes

21/11/2022



Y usando la ecuación recién mostrada, se tiene que $\Delta G^{\circ}_{\text{cell}} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{\text{cel}}$ lo cual se iguala al valor recién encontrado para finalmente tener el potencial de la reacción deseada:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -n \cdot F \cdot E_{\text{cell}} = 0,11 \cdot F \\ \Rightarrow E^{\circ}_{\text{An}} &= 0,11 \cdot F / -3 \cdot F = -0,036 \text{ V} \end{aligned}$$

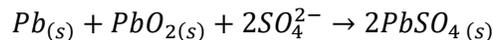
Ahora usando el valor encontrado, se procede a calcular el potencial de la celda:

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{cell}} &= E^{\circ}_{\text{Cátodo}} - E^{\circ}_{\text{Ánodo}} \\ &= -3,04 \text{ V} - (-0,036 \text{ V}) \\ &= -3,004 < 0, \text{ por lo que la reacción } \mathbf{no \text{ ocurre}}. \end{aligned}$$

c) $E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{Cátodo}} - E^{\circ}_{\text{Ánodo}}$
 $= +0,34 \text{ V} - (1,52 \text{ V})$
 $= -1,18 < 0, \text{ por lo que } \mathbf{no \text{ ocurre}} \text{ la reacción.}$

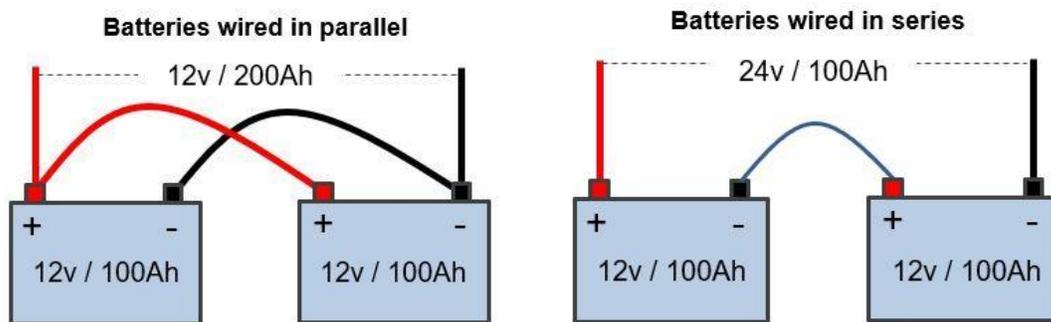
Pregunta 5

Las baterías de plomo son utilizadas en los automóviles, están compuestas por 6 celdas idénticas ensambladas en serie. Cada una tiene un ánodo de plomo y un cátodo de óxido de plomo, PbO_2 , todo empacado en una placa metálica. Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que actúa como electrolito. La reacción de la batería de plomo es:



Las baterías se clasifican según el parámetro ampere-hora, esto es, el número de amperios que pueden suministrar en una hora.

Indicación:



a) Demuestre que $1[A \cdot h] = 3.600[C]$. Recuerde que los Coulomb son la cantidad de electrones que pasan por una corriente en un segundo.

b) Los ánodos de plomo de una batería tienen una masa total de 406 [g]. Calcule la capacidad teórica máxima de la batería en Ampere-Hora. Suponga que todo el plomo se utilizará en la reacción



fcfm

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

IQ2211-2 Química Semestre Primavera 2022

Profesoras: Isadora Berlanga

Tamara Bruna

Auxiliares: Bárbara Andrade Rojas

Jorge Palma Uribe

Auxiliar laboratorio: Daniela Balbontín Campomanes

21/11/2022

electroquímica. Indicación: Identifique la semirreacción de oxidación y el azufre no sufre cambio en su estado de oxidación. Además, la carga eléctrica se calcula como: $Q = n_{pb} \cdot z \cdot F$ y que $PM_{pb} = 207,2 \left[\frac{g}{mol} \right]$

c) Muestre la reacción global, calcule el E°_{celda} y el ΔG de la batería. ¿es espontánea la reacción?

SOLUCIÓN:

a) De forma directa se sabe que 1 hora son 3.600 segundos, entonces:

$$1A \cdot h = 1A \cdot 3.600 s = 3.600 C$$

b) Lo primero es identificar las semirreacciones que ocurren en la Celda. Para ello debemos identificar el estado de oxidación de la reacción.



Estado de oxidación: (0) (4)(-2) (+6)(-2) (+2)(+6)(-2)

Entonces, como el plomo en estado sólido aumenta su estado de oxidación de oxida. Mientras que el óxido de plomo se reduce.



Una vez identificada la semirreacción de oxidación que sucede en el ánodo. Se pueden conocer el número de electrones que son transferidos en la batería.



Con esto se puede calcular la carga eléctrica que aporta el ánodo. Ya que, si se asume que todo el plomo es consumido, se tiene que se consumen los 406 gramos.

$$Q = n_{pb} \cdot z \cdot F = \frac{406[g_{pb}]}{207,2 \left[\frac{g_{pb}}{mol_{pb}} \right]} \cdot 2 \left[\frac{mol_{e^-}}{mol_{pb}} \right] \cdot 96.500 \left[\frac{C}{mol_{e^-}} \right] = 3,78 \cdot 10^5 [C]$$

Ahora bien, de la parte a) sabemos que 1 [Ampere-Hora] = 3.600 [C]. Entonces ahora, debemos transformar el valor anterior encontrado.

$$Q = 3,78 \cdot 10^5 [C] \cdot \frac{1 [Ampere - Hora]}{3.600 [C]} = 105,04 [Ampere - hora]$$

ESTA PARTE NO ES NECESARIA, PERO ES IMPORTANTE SABER QUE: las baterías nunca llegan a tener esta carga, pues significa que constantemente existe sulfato en el medio, lo cual no ocurre, ya que este se va perdiendo a lo largo de la vida útil de la batería.



fcfm

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

IQ2211-2 Química Semestre Primavera 2022

Profesoras: Isadora Berlanga

Tamara Bruna

Auxiliares: Bárbara Andrade Rojas

Jorge Palma Uribe

Auxiliar laboratorio: Daniela Balbontín Campomanes

21/11/2022

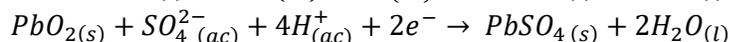
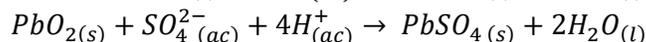
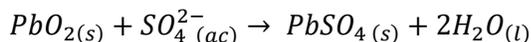
- c) Para calcular el E°_{celda} es necesario balancear las semirreacciones del ánodo y del cátodo, esto para buscar el potencial de reducción en la tabla adjunta. Debido a la presencia de ácido sulfúrico, se sabe que el medio para balancear ambas semirreacciones es ácido.



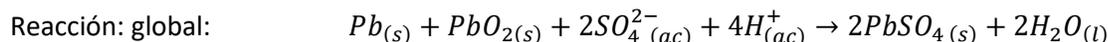
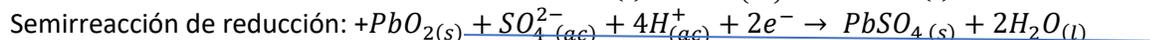
En la semirreacción de oxidación (el ánodo) sólo se deben agregar dos electrones para que esté equilibrada la semirreacción.



Ahora en el cátodo se debe balancear los oxígenos con agua, luego los hidrógenos con protones y finalmente, las cargas con electrones.



De esta forma la reacción global es:



Para calcular el E°_{celda} se tiene que

$$E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo}$$

Si recordamos que en una batería el cátodo se reduce, mientras que el ánodo se oxida y utilizando los datos de la Tabla 1, se tiene que:

$$E^{\circ}_{celda} = 1,7 [V] - (-0,31)[V] = 2,01 [V]$$

Recordar, que la reacción del ánodo a buscar es: $PbSO_4(s) + 2e^{-} \rightarrow Pb_{(s)} + SO_4^{2-}(ac)$

Para calcular el ΔG de la batería, se tiene que utilizar la definición.

$$\Delta G = -nFE^{\circ}_{celda}$$

De la reacción global, se tiene que son 2 los moles de electrones que se transfieren y que $E^{\circ}_{celda} = 2,01 [V]$ y la constante de Faraday es $96.500[C] = 96.500 \left[\frac{J}{V \cdot mol} \right]$ Se tiene que:

$$\Delta G = -nFE^{\circ}_{celda} = 2 \cdot 96.500 \left[\frac{J}{V \cdot mol} \right] \cdot 2,01 [V] = -3,88 \cdot 10^5 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Al ser 6 celdas en serie:

$$\Delta G = 6 \cdot -3,88 \cdot 10^5 \left[\frac{J}{mol} \right] = -23280000 \left[\frac{J}{mol} \right]$$



fcfm

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES

FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

IQ2211-2 Química Semestre Primavera 2022

Profesoras: Isadora Berlanga

Tamara Bruna

Auxiliares: Bárbara Andrade Rojas

Jorge Palma Uribe

Auxiliar laboratorio: Daniela Balbontín Campomanes

21/11/2022

Como la energía libre de Gibbs es negativa, el proceso es espontáneo. Lo que significa que no hay que suministrarle energía a la batería para que esta funcione, si no que le entrega energía al auto.