

CELDAS GALVÁNICAS

PROBLEMA 10

Se formó una pila entre un electrodo de Cd sumergido en una solución 10^{-2} M de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de platino sumergido en una solución 10^{-2} M de HCl a la que se hace llegar Cl_2 (g) a 10^{-6} atm.

- Escribir las semi-ecuaciones iónicas rédox que tienen lugar en cada electrodo.
- Calcular el potencial de cada electrodo y la f.e.m. de la pila.
- Escribir la notación convencional de la pila.

DATOS

- Cd metálico
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2} M
- HCl 10^{-2} M
- Cl_2 (g) 10^{-6} atm
- Pt metálico

Se deben determinar

INCÓGNITAS

- Potencial de cada electrodo.
- f.e.m. de la pila.
- Semi-ecuaciones iónicas.
- Notación convencional de la pila.

Semi-ecuaciones iónicas

Ánodo (-)

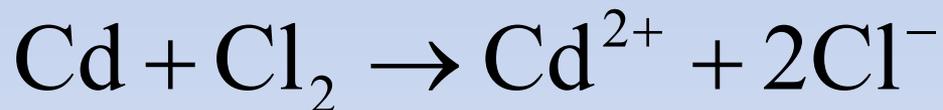


Hemi-reacción anódica

Cátodo (+)



Hemi-reacción catódica



Reacción global

Los términos “semi-reacción” y “hemi-reacción” son sinónimos y pueden usarse indistintamente.

ECUACIÓN DE NERNST

A 25°C Y PARA UN ELECTRODO

Ejemplo para la reducción del permanganato a catión manganeso



$$E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,059\text{V}}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^1}{[\text{MnO}_4^{-}]^1 [\text{H}^{+}]^8}$$

↑ Potencial de reducción a 25°C ↑ Potencial normal de reducción a 25°C ↑ Número de electrones intercambiados

← Coeficientes estequiométricos

En el numerador **SIEMPRE** va la **forma reducida** y las especies que la acompañan y en el denominador **SIEMPRE** va la **forma oxidada** y las especies que la acompañan **INDEPENDIENTEMENTE DE QUE LA SEMI-REACCIÓN ESTÉ ESCRITA COMO OXIDACIÓN O COMO REDUCCIÓN**. Para los **solutos** se pone el valor numérico de su concentración cuando está expresada en molaridad pero sin la unidad (M), para los **gases** se pone el valor numérico de su presión cuando está expresada en atmósferas pero sin su unidad (atm), el **agua**, los **sólidos puros** y los **líquidos puros** no se ponen en la ecuación. Los potenciales **SIEMPRE** son **potenciales de reducción**.

Ejemplo para oxidación del nitrógeno a monóxido de nitrógeno



$$E_{\text{NO}/\text{N}_2} = E_{\text{NO}/\text{N}_2}^0 - \frac{0,059\text{V}}{4} \log \frac{P_{\text{N}_2}^1 [\text{OH}^{-}]^4}{P_{\text{NO}}^2}$$

↑ Potencial de reducción a 25°C ↑ Potencial normal de reducción a 25°C ↑ Número de electrones intercambiados

← Coeficientes estequiométricos

Potencial de cada electrodo y f.e.m. de la pila

Ecuación de Nernst a 25°C para un electrodo

$$E = E^0 - \frac{0,059V}{n} \log \frac{\text{Red}}{\text{Ox}}$$

Todas las especies que están del "lado reducido" de la semi-reacción

Independientemente de cómo esté escrita la hemi-reacción

Ánodo

Siempre potenciales de reducción

Número de electrones intercambiados

Todas las especies que están del "lado oxidado" de la semi-reacción

Cátodo

Coefficiente estequiométrico

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \frac{0,059V}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{0,059V}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

$$E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,402V - \frac{0,059V}{2} \log \frac{1}{0,01} = -0,462V$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,359V - \frac{0,059V}{2} \log \frac{(10^{-2})^2}{10^{-6}} = 1,239V$$

Potencial del ánodo

Potencial del cátodo

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Si no circula corriente

$$\Delta E = \text{f.e.m.}$$

$$\text{f.e.m.} = 1,239V - (-0,462V) = 1,701V$$

f.e.m. de la pila

Los argumentos de las funciones trascendentes deben ser adimensionales. En el logaritmo debe ponerse el valor numérico de la concentración expresada en molaridad pero sin la unidad (molaridad) y el valor numérico de la presión expresada en atmósferas pero sin la unidad (atm).

Notación convencional de la pila

Una barra representa una interfase

Un puente salino determina dos interfases: doble barra



- El ánodo siempre se representa del lado izquierdo y el cátodo del derecho.
- El signo de la carga eléctrica no forma parte de la notación convencional pero puede agregarse.
- Una barra representa una interfase.
- De esta forma una doble barra representa dos interfases, como en un puente salino.
- Para los solutos en solución se indica la molaridad.
- Para los gases se indica la presión.
- Para sólidos o líquidos puros no se indica nada.

RESPUESTAS

-0,426 V



Potencial del ánodo

1,239 V



Potencial del cátodo

1,701 V



f.e.m. de la pila



Semi-reacción anódica



Semi-reacción catódica

Notación convencional

