



## CANTABRIA 2018

### OPCIÓN 2 · EJERCICIO 4

R. ALCARAZ DE LA OSA · J. SÁNCHEZ MAZÓN

A continuación se describen tres experimentos diferentes relativos todos ellos a la construcción de celdas electroquímicas.

PRIMERO. Una pila galvánica consta de dos electrodos: el primero está formado por una lámina de platino sumergida en una disolución de dicromato de potasio 1 M, de cloruro de cromo(III) 1 M y de pH = 0; y el segundo electrodo es una lámina de cobalto sumergida en una disolución 1 M de nitrato de cobalto(II). Entre las dos disoluciones se coloca un puente salino.

- a) Dibuja el esquema completo de la pila. Escribe las semirreacciones y la reacción global molecular de dicha pila ajustándola por el método del ion-electrón. Calcula la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción global a 25 °C.

SEGUNDO. Se sumerge la lámina de platino anterior en una disolución de dicromato de potasio 0.05 M, de cloruro de cromo(III) 0.1 M y de pH = 3; y la lámina de cobalto en una disolución de nitrato de cobalto(II) 0.001 M.

- b) Calcula la variación de la energía libre de Gibbs, a 25 °C, de esta segunda pila.

TERCERO. La semipila de cobalto del segundo experimento se conecta con otra del mismo electrolito pero con concentración de iones 0.1 M.

- c) ¿Cómo funciona la pila formada y cuál es el valor de su potencial?

Datos:  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$ ;  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

### Solución

- a) La figura 1 muestra un ESQUEMA COMPLETO de la PILA,

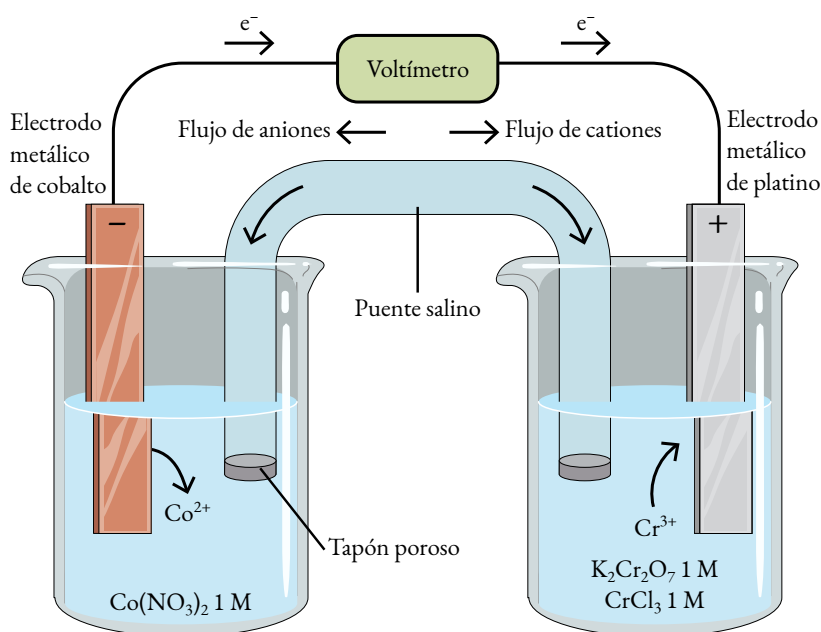
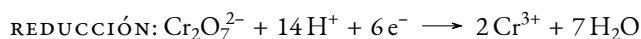
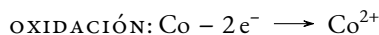


Figura 1: Pila galvánica que consta de dos electrodos: el primero está formado por una lámina de platino (Pt) sumergida en una disolución de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 M, de cloruro de cromo(III) ( $\text{CrCl}_3$ ) 1 M y de pH = 0; y el segundo electrodo es una lámina de cobalto (Co) sumergida en una disolución 1 M de nitrato de cobalto(II) ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ). Entre las dos disoluciones se coloca un puente salino. Traducida y adaptada de <https://www.nagwa.com/en/worksheets/242141059328/>.

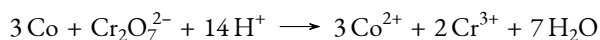
representada como  $\text{Co(s)} \mid \text{Co}^{2+} (1 \text{ M}) \parallel \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (1 \text{ M}), \text{Cr}^{3+} (1 \text{ M}) \mid \text{Pt(s)}$ .

Como se muestra en el esquema, el COBALTO se está OXIDANDO, pasando de  $\text{Co}$  a  $\text{Co}^{2+}$ , por lo que constituye el ÁNODO. El CROMO por su parte, se está REDUCIENDO, de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , por lo que constituye el CÁTODO<sup>1</sup>.

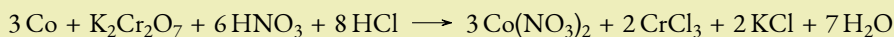
Las SEMIRREACCIONES de OXIDACIÓN y REDUCCIÓN ajustadas son:



Multiplicando por 3 la semirreacción de oxidación y sumando ambas semirreacciones obtenemos la REACCIÓN IÓNICA GLOBAL:



Para escribir la REACCIÓN MOLECULAR GLOBAL, tenemos en cuenta de qué especie procede cada ion (tabla 1), añadiendo y ajustando manualmente las especies restantes (cloruro de potasio, KCl):



La variación de la energía libre de Gibbs de la reacción global a 25 °C,  $\Delta G^\circ$ , se puede calcular mediante la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ, \quad (1)$$

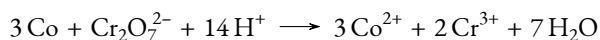
donde  $n = 6\text{e}^-$  es el número de moles de electrones intercambiados,  $F = 96\,485\text{ C mol}^{-1}$  y  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1.33 - (-0.28) = 1.61\text{ V}$  es el potencial de la pila. Sustituyendo<sup>2</sup>:

$$\Delta G^\circ = -932.05\text{ kJ mol}^{-1}$$

- b) Como ahora estamos fuera de las condiciones estándar (concentraciones  $\neq 1\text{ M}$ ), debemos utilizar la ECUACIÓN DE NERNST:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q, \quad (2)$$

donde  $E$  es el potencial de reducción fuera de condiciones estándar,  $E^\circ$  el potencial estándar de reducción,  $R = 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura (en K),  $n$  el número de moles de electrones intercambiados,  $F = 96\,485\text{ C mol}^{-1}$  la constante de Faraday y  $Q$  el cociente de reacción, teniendo en cuenta la reacción global anterior:



Calculamos el cociente de reacción  $Q$  a partir de la expresión:

$$Q = \frac{[\text{Co}^{2+}]^3[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

donde:

$$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 0.001\text{ M}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{CrCl}_3] = 0.1\text{ M}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0.05\text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} = 0.001\text{ M}$$

<sup>1</sup> Atendiendo a los valores de los potenciales estándar de reducción que nos dan, para que la pila funcione espontáneamente, se tiene que cumplir que el potencial de la pila,

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} > 0,$$

por lo que el CÁTODO ha de ser el CROMO y el ÁNODO el COBALTO.

Tabla 1: Procedencia de cada ion.

ION	ESPECIE
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$\text{H}^+$	$\text{HNO}_3$ y $\text{HCl}$
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrCl}_3$
$\text{K}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{KCl}$

<sup>2</sup> Notar que el signo  $-$  indica que efectivamente la REACCIÓN ES ESPONTÁNEA.

Sustituyendo valores obtenemos:

$$Q = 2 \times 10^{32}$$

Volviendo a la ecuación (2), calculamos el potencial de la pila con estas concentraciones:

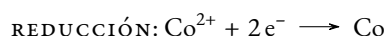
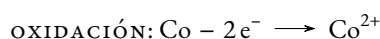
$$E = 1.61 - \frac{8.314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \ln(2 \times 10^{32}) = 1.29 \text{ V}$$

Sustituyendo en la expresión de la energía libre de Gibbs (1):

$$\Delta G = -747.77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- c) En este caso ambas semiceldas son iguales salvo por su concentración<sup>3</sup>, de tal forma que los electrones viajarán desde la semicelda de menor concentración (ánodo) hacia la semicelda de mayor concentración (cátodo), funcionando como una PILA DE CONCENTRACIÓN.

Escribimos las SEMIREACCIONES de OXIDACIÓN-REDUCCIÓN<sup>4</sup>:



Para calcular el valor de su POTENCIAL volvemos a aplicar la ECUACIÓN DE NERNST (2), siendo el cociente de reacción<sup>5</sup>:

$$Q = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{ánodo}}}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{cátodo}}} = \frac{0.001 \text{ M}}{0.1 \text{ M}} = 0.01$$

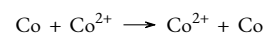
por lo que<sup>6</sup>:

$$E = 0 - \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln(0.01) = 0.059 \text{ V}$$

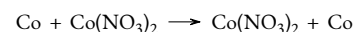
potencial que irá disminuyendo (hasta anularse) a medida que las concentraciones de ambas disoluciones se vayan igualando.

<sup>3</sup> Notar que si las concentraciones fueran iguales no se produciría ninguna reacción redox, por lo que el potencial estándar de esta pila es  $E^\circ = 0$ . En el ánodo (menor concentración) el cobalto se oxida, aumentando la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ , mientras que en el cátodo (mayor concentración) el  $\text{Co}^{2+}$  se va reduciendo a Co, disminuyendo la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ .

<sup>4</sup> No es necesario pero también se pueden escribir la REACCIÓN GLOBAL IÓNICA:



y la REACCIÓN GLOBAL MOLECULAR:



<sup>5</sup> Recordando que el ánodo es el electrodo donde se produce la oxidación y el cátodo donde se produce la reducción.

<sup>6</sup> Notar que ahora  $E^\circ = 0$  y el número de moles de electrones intercambiados es  $n = 2$ .