

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE SEGUIMIENTO POR LA SUSPENSIÓN DE CLASES A PARTIR DEL 16 DE MARZO:

Pilas y electrodos. (día 31)

7) Supón una celda electroquímica que funciona en el sentido espontáneo de la reacción de la celda (celda voltaica). Explica razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo.
- Los electrones atraviesan el puente salino.
- La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.

Este ejercicio es de contenidos teórico, así que conviene repasar las definiciones relativas a una pila o celda voltaica (celda en el que tiene lugar la reacción espontánea).

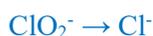
En la **primera** pregunta, podemos responder que la afirmación **es falsa**. Los electrones se obtienen en el electrodo que actúa como ánodo (donde ocurre la oxidación y por tanto la especie libera electrones) y se conducen por el circuito externo hasta el cátodo (donde ocurre la reducción).

En la **segunda** pregunta, la afirmación también **es falsa**. Los electrones se desplazan por el circuito externo. Para compensar ese movimiento de cargas negativas del ánodo al cátodo deben circular cargas a través del puente salino, pero esas cargas son iones de la disolución salina de este puente: aniones hacia el ánodo y cationes hacia el cátodo.

La respuesta a la **tercera** pregunta es que la afirmación **es cierta**: es el electrodo al que llegan los electrones por el circuito externo y gracias a ellos este electrodo permite la reducción (de él mismo o de la especie en disolución en contacto con él).

8) Responde, razonadamente, las siguientes cuestiones:

a) Indica, justificando brevemente la respuesta, si los procesos sufridos por el cloro, el azufre y el hierro en las siguientes semirreacciones corresponden a una oxidación o a una reducción:



b) Si los procesos anteriores formaran parte de una pila, indica, justificando brevemente la respuesta, en qué electrodo (ánodo o cátodo) tendría lugar cada uno de ellos.

En el apartado a) las respuestas son:

El **cloro** se **reduce** pues pasa de $\text{nox} = +3$ en el anión clorito a $\text{nox} = -1$ en el anión cloruro y por lo tanto ha ganado carga electrónica.

En el **azufre**, se pasa de $\text{nox} = 0$ en el azufre elemento a $\text{nox} = +6$ en el anión sulfato, por lo tanto se ha **oxidado** al perder electrones.

Y por último, el **hierro** se **oxida** pues claramente se ve que pierde carga electrónica al pasar del catión hierro(2+) al catión hierro(3+).

En el apartado b) tendremos que el proceso del **cloro** se producirá en el **cátodo** de la pila, pues es en el cátodo donde tiene lugar el proceso de reducción (es el electrodo al que llegan los electrones del ánodo y este electrodo los suministra a la especie que se reduce). Los otros dos procesos, el del **S** y el del **Fe**, se producirán en el **ánodo** de la pila correspondiente pues es en el ánodo donde ocurre el proceso de oxidación (este electrodo recoge los electrones de la especie que se oxida y los envía al cátodo por el circuito externo).

11) Dadas las siguientes semipilas $\text{Hg}^{2+} | \text{Hg(l)}$, $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni(s)}$ y $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu(s)}$, busca la combinación cuya pila tendría una mayor fuerza electromotriz y calcula su valor. Escribe las semiecuaciones de oxidación y reducción correspondientes a dicha pila.

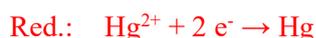
Datos: $\mathcal{E}^0[\text{Hg}^{2+}|\text{Hg(l)}] = +0,80 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Ni}^{2+}|\text{Ni(s)}] = -0,25 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}] = +0,34 \text{ V}$.

Como es habitual, se nos dan los datos del proceso de reducción. Cuando se construye una pila, el proceso que tenga un potencial de reducción **más alto** es el que efectivamente ocurrirá como **reducción**, y el otro ocurrirá como **oxidación**, es decir será el proceso contrario el que ocurrirá (y por tanto su potencial de electrodo tendrá signo contrario). El potencial de la pila será la suma de ambos potenciales (de oxidación más el de reducción, o equivalentemente el de reducción del cátodo *menos* el de reducción del ánodo). Evidentemente eso significa que el potencial de la pila siempre es positivo.

Analizando los datos del enunciado, es evidente que el mayor potencial de reducción es el del mercurio y el más bajo es el del níquel, así que esa es la combinación que nos dará una mayor fem de la pila. La pila será, entonces (hay que recordar que en una pila se escribe a la izquierda el proceso de oxidación):



Las semirreacciones que se tienen en dicha pila son:



Y la fem de la pila será: $\mathcal{E}^0_{\text{pila}} = \mathcal{E}^0_{\text{cátodo}} - \mathcal{E}^0_{\text{ánodo}} = +0,80 \text{ V} - (-0,25 \text{ V}) = +1,05 \text{ V}$.

12) A partir de los siguientes valores de potenciales estándar de reducción:



a) De todas las combinaciones posibles tomando dos potenciales estándar de reducción, indica aquella que utilizarías para construir la pila voltaica que presente el valor de potencial estándar de pila más elevado. Justifica la respuesta.

b) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global que ocurren en la pila construida en el apartado anterior. Indica cuál es el ánodo, cuál es el cátodo y calcula el potencial estándar de la pila.

Este ejercicio es similar al anterior y la justificación es la misma:

Como es habitual, se nos dan los datos del proceso de reducción. Cuando se construye una pila, el proceso que tenga un potencial de reducción **más alto** es el que efectivamente ocurrirá como **reducción**, y el otro ocurrirá como **oxidación**, es decir será el proceso contrario el que ocurrirá (y por tanto su potencial de electrodo tendrá signo contrario). El potencial de la pila será la suma de ambos potenciales (de oxidación más el de reducción, o equivalentemente el de reducción del cátodo *menos* el de reducción del ánodo). Evidentemente eso significa que el potencial de la pila siempre es positivo.

Analizando los datos del enunciado, es evidente que el mayor potencial de reducción es el de la plata y el más bajo es el del cromo, así que esa es la combinación que nos dará una mayor fem de la pila. La pila será, entonces (hay que recordar que en una pila se escribe a la izquierda el proceso de oxidación):



Las semirreacciones que se tienen son:



Y la fem de la pila será: $\mathcal{E}^0_{\text{pila}} = \mathcal{E}^0_{\text{cátodo}} - \mathcal{E}^0_{\text{ánodo}} = +0,80 \text{ V} - (-0,74 \text{ V}) = +1,54 \text{ V}$.

13) Se introduce una barra de Mg en una disolución $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de MgSO_4 y otra de Cd en una disolución $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 y se cierra el circuito conectando las barras mediante un conductor metálico y las disoluciones mediante un puente salino de KNO_3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Indica las reacciones parciales que tienen lugar en cada uno de los electrodos, cuál es el cátodo, cuál es el ánodo y la reacción global, y calcula el potencial de la pila.

b) Responde a las mismas cuestiones del apartado anterior, si en este caso el electrodo de $\text{Mg}^{2+} | \text{Mg}$ se sustituye por una barra de Ag sumergida en una disolución $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de iones Ag^+ .

Datos: $\mathcal{E}^0[\text{Ag}^+|\text{Ag}] = +0,80 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}] = -0,40 \text{ V}$; $\mathcal{E}^0[\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}] = -2,37 \text{ V}$.

Para resolver la primera parte, debemos ver qué electrodo tiene un potencial mayor (será el cátodo) y cuál lo tendrá menor (será el ánodo). Con los datos, vemos que el magnesio es más negativo, así que será el ánodo y el cadmio será el cátodo. Con esto, las reacciones de los electrodos serán:

Ánodo (oxidación): $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{ e}^-$

Cátodo (reducción): $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cd}$

Reacción global (suma de ambas): $\text{Cd}^{2+} + \text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Cd}$

Teniendo en cuenta que las concentraciones de los electrodos son las normales (1 M), los potenciales son los normales de reducción.

Potencial de la pila: $\mathcal{E}^0_{\text{pila}} = \mathcal{E}^0_{\text{cátodo}} - \mathcal{E}^0_{\text{ánodo}} = -0,40 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) = +1,97 \text{ V}$.

En cuanto a la segunda parte, ahora es evidente que el cátodo será el electrodo de la plata pues tiene un potencial mayor que el del cadmio. Así que ahora es el cadmio el que se oxida, por lo que las reacciones serán:

Ánodo (oxidación): $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{ e}^-$

Cátodo (reducción): $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Reacción global (suma de ambas): $\text{Cd} + 2 \text{ Ag}^+ \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{Cd}^{2+}$

Potencial de la pila: $\mathcal{E}^0_{\text{pila}} = \mathcal{E}^0_{\text{cátodo}} - \mathcal{E}^0_{\text{ánodo}} = +0,80 \text{ V} - (-0,40 \text{ V}) = +1,20 \text{ V}$.