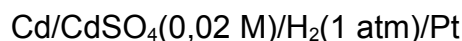


3.- El potencial de la pila



es 0,38 V a 35 °C. E° a 35 °C es 0,45 voltios para la semipila Cd/Cd²⁺. Calcular el producto de solubilidad para el sulfato de cadmio a 35 °C. Indique las hipótesis y aproximaciones que necesite usar para obtener la respuesta numérica a partir de los datos anteriores.

Según IUPAC el símbolo para carga es Cd²⁺, no se puede usar Cd⁺⁺

Comentado por oposmica, quimiquilla y sleepylavoisier en

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3599&p=26138#p26135>

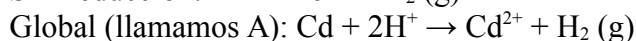
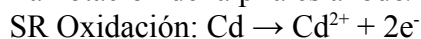
Similar a 2004-Valencia-2 (en este no hay puente salino)

Referencias:

<http://www.uv.es/~pou/docencia/Piloto0304/Tema10.pdf> problema 6

Expresamos resultados finales con 2 cifras significativas

La notación de la pila es ánodo/cátodo:



El potencial del electrodo de hidrógeno es 0 a cualquier temperatura para 1 atm

>Enunciado indica Cd/Cd²⁺ luego es potencial de oxidación, y el de reducción cambia el signo

$$E^\circ(\text{A}) = E^\circ \text{cátodo} - E^\circ \text{ánodo} = 0 - (-0,45) = 0,45 \text{ V}$$

Utilizamos la ecuación de Nernst, con las siguientes **hipótesis y aproximaciones:**

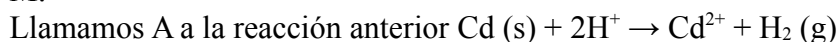
-Aproximamos actividades por concentraciones y por presiones parciales, y unidad para sólidos

-No podemos usar el valor 0,05916 que se obtiene como RT/F para una temperatura de 25 °C (ver 1994 Cataluña B5). **Los valores de R y F no son datos, asumimos valores**, pero para 35 °C variaría. Usando valores sencillos $8,31 \cdot (273+35) \cdot \ln(10) / 96485 = 0,061$. Si lo hacemos con más precisión $8,3144598 \cdot (273,15+35) \cdot \ln(10) / (6,022140857 \cdot 10^{23} \cdot 1,6021766208 \cdot 10^{-19}) = 0,06114$

-No asumimos un valor de la concentración de H⁺; se puede pensar 1 M (concentración normal igual que la presión) o 10⁻⁷ asociada a pH neutro. Se hace el desarrollo en función de [H⁺] sustituyendo cuando proceda un valor

$$E(\text{A}) = E^\circ(\text{A}) - \frac{0,06114}{2} \log\left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}\right) = 0,45 - 0,03057 \log\left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

Como la notación de la pila tiene CdSO₄ podemos pensar en hacerlo intervenir como si fuera una sal poco soluble, para que aparezca la reacción asociada al producto de solubilidad. Sabiendo que es una sal soluble y la disolución no está saturada, indicar CdSO₄(s) supone inicialmente una cantidad mínima, e indicar "CdSO₄(0,02 M)" es equivalente a indicar que inicialmente [Cd²⁺] = [SO₄²⁻] = 0,02 M.



Llamamos C=A -B en la que no aparece Cd²⁺ que es la asociada a la notación de la pila del enunciado: Cd(s) + 2H⁺ + SO₄²⁻ ⇌ CdSO₄(s) + H₂(g)

El potencial de C es el de la pila del enunciado, 0,38 V, y E(C)=E(A)-E(B), luego

$$E(\text{B}) = E(\text{A}) - E(\text{C})$$

Aplicando Nernst a la reacción de la pila

$$0,38 = E^{\circ}(C) - \frac{0,06114}{2} \log\left(\frac{1}{[H^+]^2 [SO_4^{2-}]}\right)$$

$$E^{\circ}(C) = 0,38 - 0,03057 \log([SO_4^{2-}][H^+]^2)$$

Combinando ambas

$$E^{\circ}(B) = E^{\circ}(A) - E^{\circ}(C) = 0,45 - 0,03057 \log\left(\frac{[Cd^{2+}]}{[H^+]^2}\right) - (0,38 - 0,03057 \log([SO_4^{2-}][H^+]^2))$$

$$E^{\circ}(B) = 0,07 + 0,03057 \log\left(\frac{[SO_4^{2-}][H^+]^4}{[Cd^{2+}]}\right)$$

El potencial irá variando a medida que se oxida el electrodo de Cd produciendo Cd^{2+} hasta que llega un momento en el que el potencial es 0, se alcanza el equilibrio asociado a que el producto de solubilidad y limita la cantidad de Cd^{2+} .

Hipótesis y aproximaciones: asumimos que es el producto de solubilidad el que limita la cantidad de Cd^{2+} y no el propio exceso de iones Cd^{2+} .

En ese momento la concentración de $[SO_4^{2-}] = 0,02$ M (no hay ninguna otra fuente de iones sulfato), pero la de $[Cd^{2+}]$ está limitada por el producto de solubilidad

$$K_{ps} = [Cd^{2+}][SO_4^{2-}] \Rightarrow [Cd^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[SO_4^{2-}]}$$

$$0 = 0,07 + 0,03057 \log\left(\frac{[SO_4^{2-}]^2 [H^+]^4}{K_{ps}}\right)$$

$$\frac{[SO_4^{2-}]^2 [H^+]^4}{K_{ps}} = 10^{\frac{-0,07}{0,03057}}$$

$$K_{ps} = 10^{\frac{0,07}{0,03057}} 0,02^2 [H^+]^4 = 0,0780 \cdot [H^+]^4$$

Asumiendo $[H^+] = 1$ M se tiene $K_{ps} = 0,078$ M²

El momento de la precipitación $[Cd^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{0,0780}{0,02} = 3,9$ M Eso supondría 168·112,4 =

448 g/L, 44,8 g/100 mL

Hipótesis y aproximaciones: asumimos que en el momento en el que se llega al límite de solubilidad por aumento de Cd^{2+} la concentración de $[H^+]$ se mantiene constante en 1 M externamente, ya que para depositarse todo el Cd^{2+} se habrá retirado mucho H^+ .

Si asumimos $[H^+] = 10^{-7}$ M se tiene $K_{ps} = 7,80 \cdot 10^{-30}$ M²

Comprobamos con valores de referencia, se trata de una sal soluble

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cadmium_sulfate#section=Solubility

https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table#C a 20 °C es de 76,6 g/100 g de H₂O y a 40 °C es de 78,5 g/100 g H₂O. Si tomamos $77,6 + (78,5 - 76,6) / (40 - 20) \cdot 15 = 78,025$ g a 35 °C, supone 780 g/L, que supone $780 / 208,5 = 3,74$ M, luego $K_{ps} = s^2 = 3,74^2 = 14$ M²

Pero esos valores son para pH neutro, y aquí se asume pH=1