



1 PROBLEMAS DE QUÍMICA

2.2. Se contruye una pila con dos electrodos de platino sumergidos a 298,2 K en dos disoluciones. La primera está formada por los iones Sn^{+4} y Sn^{+2} . La segunda por los iones Cr^{+3} y Cr^{+2} . Se pide:

- Determinar el valor de la constante de equilibrio.
- ¿Cuál es el valor de la variación de la energía libre de Gibbs estándar?
- Si las concentraciones iniciales de los iones son:

$[\text{Sn}^{+4}] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ iones-g/l; $[\text{Sn}^{+2}] = 5,00 \cdot 10^{-3}$ iones-g/l;

$[\text{Cr}^{+3}] = 2,50 \cdot 10^{-3}$ iones-g/l; $[\text{Cr}^{+2}] = 5,50 \cdot 10^{-3}$ iones-g/l;

¿Cuál será el potencial de la pila una vez que hayan circulado 482,44 culombios por el circuito externo?

Datos: $E^0(\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}) = 0,15$ V; $E^0(\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}) = -0,41$ V; $F = 96.487$ C; $R = 8,3143$ J/mol.

Comentarios al enunciado original:

Según convenio IUPAC, la carga de los iones es $n+$, no $+n$

<http://www.fiquipedia.es/home/recursos/quimica/formulacion#TOC-Formulaci-n-de-la-carga-de-los-iones:-es-An-y-no-A-n>

Según IUPAC no hay que usar energía libre de Gibbs, sino energía de Gibbs.

<http://goldbook.iupac.org/G02629.html>

Las unidades de R en el Sistema Internacional son J/K·mol

Referencias:

Resuelto por Basilea en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4239#p18339>

a) Identificamos cátodo y ánodo; el potencial normal de reducción para el Sn es mayor que para el Cr, luego el Sn^{4+} tendrá mayor tendencia a reducirse y será el cátodo.

Ánodo, oxidación: $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 1e^-$

Cátodo, reducción: $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

Reacción global: $2\text{Cr}^{2+} + \text{Sn}^{4+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$

$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,15 - (-0,41) = 0,56$ V

Utilizando la ecuación de Nernst $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]} \right)$

En equilibrio el potencial de la pila es nulo, y el cociente de reacción es la constante de equilibrio

$$0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_c \Rightarrow K_c = e^{\frac{E^0 nF}{RT}} \quad \text{Sustituyendo numéricamente} \quad K_c = e^{\frac{0,56 \cdot 2 \cdot 96487}{8,3143 \cdot 298,2}} = 8,5 \cdot 10^{18}$$

Usamos dos cifras significativas como en los potenciales de partida

b) $\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96487 \cdot 0,56 = -1,1 \cdot 10^5$ J/mol

Usamos dos cifras significativas como en el potencial

c) Convertimos la carga que ha circulado en moles de electrones

$$482,44 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96487 \text{ C}} = 5,0000 \cdot 10^{-3} \text{ mol } e^-$$

Usando la estequiometría de la reacción, calculamos las nuevas concentraciones

$[\text{Sn}^{4+}] = 1,00 \cdot 10^{-2} - 5,0000 \cdot 10^{-3} / 2 = 7,50 \cdot 10^{-3}$ iones-g/L

$[\text{Sn}^{2+}] = 5,00 \cdot 10^{-3} + 5,0000 \cdot 10^{-3} / 2 = 7,50 \cdot 10^{-3}$ iones-g/L

$[\text{Cr}^{3+}] = 2,50 \cdot 10^{-3} + 5,0000 \cdot 10^{-3} = 7,50 \cdot 10^{-3}$ iones-g/L

$[\text{Cr}^{2+}] = 5,50 \cdot 10^{-3} - 5,0000 \cdot 10^{-3} = 5,00 \cdot 10^{-4}$ iones-g/L

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]} \right) = 0,56 - \frac{8,3143 \cdot 298,2}{2 \cdot 96487} \cdot \ln \left(\frac{(7,5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (7,5 \cdot 10^{-3})}{(5 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (7,5 \cdot 10^{-3})} \right) = 0,49 \text{ V}$$