



Enunciado no oficial/aproximado.

4.- Medidas de la presión de vapor dan el coeficiente de actividad iónico medio de CdCl_2 . Para una disolución acuosa de CdCl_2 0.1 mol/kg a 25°C y 1 bar el coeficiente iónico medio vale 0.228.

Calcular E° y E a 25°C y 1 bar para la pila $\text{Cd(s)}/\text{CdCl}_2(\text{aq. } 0.1 \text{ mol/kg}) // \text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$.

Datos:

E° a 25°C en agua y 1 bar $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0.402 \text{ V}$;

$E^\circ \text{ AgCl(s)}/\text{Ag} = +0.222 \text{ V}$.

Referencias: problemas con actividad iónica 1995 Cataluña 2.2 y 1995 Galicia Q3

FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA, Problemas, Tema 8 Electroquímica, Universidad de Sevilla <http://personal.us.es/toledo/pdf/problemas.pdf#page=21> problema 22 similar

http://chem320.cs.uwindsor.ca/Notes_files/320_113.pdf pág 10, ejemplo similar sin puente salino.

>Comentario: se cita presión de vapor y presión de 1 bar = 10^5 Pa , que podemos aproximar por 1 atm = 101325 Pa , pero no hay gases; se entiende que lo primero es un comentario sobre cómo se ha obtenido el coeficiente iónico medio y el segundo es para hacer referencia a condiciones normales.

Comprobamos que CdCl_2 https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table#C es una sal soluble; 100 y 147 g/100 g de agua a 0°C y 100°C

La notación de pila es “ánodo//cátodo”, luego tenemos:

-Ánodo: $\text{Cd(s)}/\text{CdCl}_2(\text{aq. } 0,1 \text{ mol/kg})$

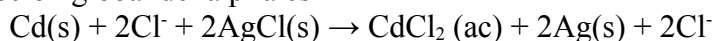
-Cátodo: $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$

Planteamos las semirreacciones en ánodo y cátodo

-Ánodo, oxidación: $\text{Cd(s)} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CdCl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

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

La reacción global de la pila es



Utilizando la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{CdCl}_2} a_{\text{Ag(s)}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2(\text{cátodo})}{a_{\text{Cd(s)}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2(\text{ánodo}) \cdot a_{\text{AgCl(s)}}^2} \right)$$

Asumimos que las actividades de sólidos son la unidad, y para especies disueltas su concentración, pero para CdCl_2 no podemos aproximar actividades: la actividad se define como $a = \gamma m$, siendo γ el coeficiente de actividad y m la molalidad. Sustituyendo

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Cd}^{2+}} m_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Cl}^-}^2(\text{cátodo}) \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Cl}^-}^2(\text{cátodo})}{\gamma_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Cl}^-}^2(\text{ánodo})} \right)$$

Como el enunciado no es oficial, asumimos que la notación de pila realmente no tiene puente salino, se trata de la misma disolución, y podemos simplificar. Podemos visualizar el ánodo como oxidación de Cd a Cd^{2+} sin tener en cuenta el Cl^- .

La molalidad de Cl^- es el doble que la de Cd^{2+} , igual a la de la sal

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln (\gamma_{\text{Cd}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Cd}^{2+}}) = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln (\gamma_{\pm}^3 m_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Cd}^{2+}})$$

Sustituyendo y usando 0,05916 (ver 1994 Cataluña B5)

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,222 - (-0,402) = 0,624 \text{ V}$$

$$E = 0,624 - \frac{0,05916}{2} \log (0,228^3 \cdot 0,2^2 \cdot 0,1) = 0,752 \text{ V}$$

