



2. Dada la pila Cd/CdSO<sub>4</sub> (s) // H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02 M) / H<sub>2</sub> (1 atm)/ Pt

Se conocen los siguientes datos:

Potencial a 35 °C = 0,38 V

Potencial normal  $\epsilon_0$  a 35 °C es para Cd<sup>2+</sup>/Cd = -0,45 V

Se pide:

a) La solubilidad de Cd<sup>2+</sup> en la H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 M

b) El producto de solubilidad para el CdSO<sub>4</sub> a 35 °C

R = 8,3144 J/K·mol

Constante de Faraday: F = 96500 C

*Similar a 1998 Aragón 3 (aquí notación pila indica puente salino //)*

Referencias:

Resuelto por opositora en [http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?](http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125&p=18749#p18748)

[f=92&t=4125&p=18749#p18748](http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125&p=18749#p18748)

Realizamos un planteamiento general común a apartados a y b. Luego hacemos ambos, comenzando por el aparatado b.

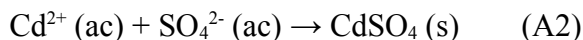
Planteamos las semirreacciones en ánodo y cátodo y ajustamos en medio ácido

Ánodo, oxidación: Cd → Cd<sup>2+</sup> (ac) + 2e<sup>-</sup> (A1)

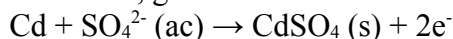
>En la notación de pila se indica CdSO<sub>4</sub> (s), hay que incorporarla en la semirreacción del ánodo.

Lo habitual es un electrodo de metal y sal poco soluble, pero CdSO<sub>4</sub> es muy soluble, y no se indica la concentración. Al indicarse CdSO<sub>4</sub> (s) podemos pensar que está saturada.

Planteamos la combinación del Cd<sup>2+</sup> con los iones sulfato de la disolución



Combinando ambas, globalmente en el ánodo



Cátodo, reducción: 2H<sup>+</sup> (ac) + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>

La reacción global es Cd + 2H<sup>+</sup> (ac) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ac) → CdSO<sub>4</sub> (s) + H<sub>2</sub>

No tenemos el potencial normal del ánodo, y lo tenemos que obtener a partir de los datos

Utilizando la ecuación de Nernst  $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]}\right)$

Para sustituir valores numéricos:

-El valor de n=2

-La concentración de [H<sup>+</sup>] es la del cátodo donde está el sulfúrico, por lo que [H<sup>+</sup>]=2·0,02=0,04 M

-La concentración de [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] es la del ánodo donde está la sal. No podemos poner 0,02 M ya que notación indica puente salino, aunque en el cátodo hay también iones sulfato y ahí [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=0,02 M

$$0,38 = E^0 - \frac{8,3144 \cdot (273+35)}{2 \cdot 96500} \ln\left(\frac{1}{0,04^2[\text{SO}_4^{2-}]}\right)$$

$$E^0 = 0,38 - 0,013268576 \left( \ln(0,04^2) + \ln([\text{SO}_4^{2-}]) \right) = 0,4654 - 0,013268576 \ln([\text{SO}_4^{2-}])$$

$$E^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0$$

$$0,4654 - 0,013268576 \ln([\text{SO}_4^{2-}]) = 0 - E_{\text{ánodo}}^0$$

$$E_{\text{ánodo}}^0 = -0,4654 + 0,013268576 \ln([\text{SO}_4^{2-}])$$

Como en el ánodo hay una combinación de dos reacciones A1 y A2, el potencial es la suma de potenciales

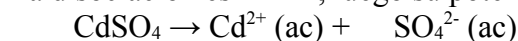
$$-0,4654 + 0,013268576 \ln([\text{SO}_4^{2-}]) = -0,45 + E_{\text{A2}}^0$$

$$E_{\text{A2}}^0 = -0,0154 + 0,013268576 \ln([\text{SO}_4^{2-}])$$



Para obtener concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  tenemos que plantear la disociación de la sal, y como no conocemos el valor de potencial solamente de esta reacción, planteamos situación de equilibrio donde  $E=0$ , situación en la que obtenemos el producto de solubilidad y de ahí, combinado con la concentración de  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$ .

La disociación es “-A2”, luego su potencial cambia de signo y es el inverso



Inic                    0                    0

Equ                    s                    s

$$K_{ps} = [\text{Cd}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

Utilizando la ecuación de Nernst en este caso y para equilibrio  $E=0$ , y teniendo en cuenta que en el equilibrio  $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s = \sqrt{K_{ps}}$

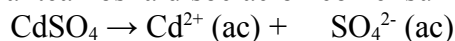
$$0 = 0,0154 - 0,013268576 \ln(\sqrt{K_{ps}}) - \frac{8,3144 \cdot (273+35)}{2 \cdot 96500} \ln(K_{ps})$$

$$-0,0154 = -0,013268576 \ln\left(\frac{1}{2} + 1\right) \ln K_{ps}$$

$$K_{ps} = e^{\frac{0,0154 \cdot 2}{0,013268576 \cdot 3}} = 2,17$$

b) Expresando resultado con 2 cifras significativas como potenciales,  $K_{ps} = 2,2 \text{ M}^2$

a) Planteamos la disociación con el sulfúrico añadido



Inic                    0                    0,02

Equ                    s                    0,02+s

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \Rightarrow s = \frac{2,17}{0,02+s}$$

$$s^2 + 0,02s - 2,17 = 0$$

$$s = \frac{-0,02 \pm \sqrt{0,02^2 + 4 \cdot 2,17}}{2} = \frac{-0,02 \pm 2,95}{2} = \text{negativo} \quad 1,465 \text{ M}$$

Expresando resultado con 2 cifras significativas como los datos potenciales, la solubilidad de  $\text{Cd}^{2+}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M es 1,5 M, y la expresamos en g/L que es lo habitual, aunque el enunciado no da masas atómicas.

$$1,5 \frac{\text{mol Cd}^{2+}}{\text{L}} \cdot \frac{208,5 \text{ g CdSO}_4}{1 \text{ mol Cd}^{2+}} = 312,75 \frac{\text{g CdSO}_4}{1000 \text{ mL}} = 31,275 \frac{\text{g CdSO}_4}{100 \text{ mL}}$$

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

[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cadmium\\_sulfate#section=Solubility](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cadmium_sulfate#section=Solubility)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility\\_table#C](https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table#C) a 20 °C es de 76,6 g/100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  y a 40 °C es de 78,5 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Si tomamos  $77,6 + (78,5 - 76,6) / (40 - 20) \cdot 15 = 78,025 \text{ g}$  a 35 °C, supone 780 g/L, que supone  $780 / 208,5 = 3,74 \text{ M}$ , luego  $K_{ps} = s^2 = 3,74^2 = 14 \text{ M}^2$

Esos valores son para agua pura; al añadir sulfúrico en el ánodo (no lo indica la notación de la pila, sino el enunciado en el apartado a) aporta iones sulfato y disminuye la solubilidad de  $\text{Cd}^{2+}$ .