



6. Construimos la siguiente pila $\text{Cu}|\text{Cu}^+||\text{PtCl}_6^{2-}|\text{PtCl}_4^{2-}$ que funciona a una temperatura constante de 25°C con las concentraciones siguientes:
 $[\text{PtCl}_6^{2-}] = 0,1 \text{ M}$ y $[\text{PtCl}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$ siendo $[\text{Cu}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ las originales de la disolución de $\text{CuCl}(\text{s})$ que se añade en exceso. Igualmente el cobre del ánodo se encuentra en exceso. Los potenciales normales de cada par son los siguientes:
 $E^0(\text{Cu}^+|\text{Cu}) = 0,521 \text{ V}$; $E^0(\text{PtCl}_6^{2-}|\text{PtCl}_4^{2-}) = 0,68 \text{ V}$
Calcule las concentraciones de $[\text{PtCl}_6^{2-}]$, $[\text{PtCl}_4^{2-}]$, $[\text{Cu}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ cuando se haya agotado la pila.

Datos: Producto de solubilidad de $\text{CuCl} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$; $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
Número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$; carga del electrón = $1,61 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Referencias:

Comentado por quimiquilla y soniaarf en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125#p18846>

Resuelto por Antonio Abrisqueta García para www.eltemario.com
<http://fyqwiki.wikispaces.com/file/view/Examen+Opos+CV+2008.doc>

Planteamos las reacciones de la pila, teniendo en cuenta que la notación es ánodo|cátodo

Oxidación: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + 1\text{e}^-$

Reducción: $\text{Pt}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^{2+}$

Reacción global, multiplicando la primera por 2

$2\text{Cu} + \text{PtCl}_6^{2-} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$

Usando la ecuación de Nernst, con $n=2$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^+]^2 [\text{PtCl}_4^{2-}] [\text{Cl}^-]^2}{[\text{PtCl}_6^{2-}]} \right)$$

Calculamos las concentraciones de Cu^+ y Cl^- a partir del producto de solubilidad

$\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$

Inic 0 0

Equ s s

$$K_{ps} = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-7}} = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Realmente como hay $\text{Cu}(\text{s})$ y $\text{CuCl}(\text{s})$ en exceso, a medida que se vaya oxidando el Cu y produciendo Cu^+ , y a medida que se vayan produciendo Cl^- , el producto de solubilidad de la sal poco soluble consume el Cu^+ y Cl^- producidos y sus concentraciones son constantes, por lo que podemos plantear

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{K_{ps}^2 [\text{PtCl}_4^{2-}]}{[\text{PtCl}_6^{2-}]} \right)$$

Aunque $E^0 = 0,68 - 0,521 = 0,159 \text{ V} > 0$, comprobamos que con esas concentraciones el potencial es > 0 y el proceso es espontáneo, porque podría no serlo.

$$E = 0,159 - \frac{8,314 \cdot (273 + 25)}{2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,61 \cdot 10^{-19}} \ln \left(\frac{(2 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 0,1}{0,1} \right) = 9,83 \text{ V} > 0$$

Cuando se agota la pila se alcanza el equilibrio, $E=0$, y tenemos una concentración muy baja de PtCl_6^{2-} , que ha pasado a PtCl_4^{2-} ; la estequiometría indica que, si llamamos x al número de moles de PtCl_6^{2-} que ha reaccionado, en un instante cualquiera

$[\text{PtCl}_6^{2-}] = [\text{PtCl}_6^{2-}]_0 - x = 0,1 - x$

$[\text{PtCl}_4^{2-}] = [\text{PtCl}_4^{2-}]_0 + x = 0,1 + x$

$$0 = 0,159 - \frac{8,314 \cdot (273 + 25)}{2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,61 \cdot 10^{-19}} \ln \left(\frac{(2 \cdot 10^{-7})^2 (0,1 + x)}{(0,1 - x)} \right)$$



$$e^{-12,44628} = (2 \cdot 10^{-7})^2 \frac{(0,1+x)}{(0,1-x)}$$

$$9,8308 \cdot 10^7 (0,1-x) = 0,1+x$$

$$x = \frac{-0,1 + 9,84308 \cdot 10^6}{(1 + 9,3808 \cdot 10^7)} = 0,099999998 \approx 0,1 \text{ M}$$

Cualitativamente vemos que la pila se agota cuando desaparece todo el PtCl_6^{2-} y su concentración es cero.

Los valores pedidos son

$$[\text{PtCl}_6^{2-}] \approx 0 \text{ M}$$

$$[\text{PtCl}_4^{2-}] \approx 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^+] = [\text{Cl}^-] = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$