

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:  
[PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>]=0,1 M y [PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=0,1 M siendo [Cu<sup>+</sup>] y [Cl<sup>-</sup>] las originales de la disolución de CuCl(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<sup>0</sup>(Cu<sup>+</sup>|Cu)=0,521 V; E<sup>0</sup>(PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>|PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>)=0,68 V  
Calcule las concentraciones de [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>], [PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [Cu<sup>+</sup>] y [Cl<sup>-</sup>] cuando se haya agotado la pila.

Datos: Producto de solubilidad de CuCl = 2 · 10<sup>-7</sup> M<sup>2</sup>; R=8,314 J/mol·K  
Número de Avogadro = 6,023 · 10<sup>23</sup>; carga del electrón = 1,61 · 10<sup>-19</sup> 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://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:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + 1e^-$

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

Reacción global, multiplicando la primera por 2



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<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> a partir del producto de solubilidad



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 Cu(s) y CuCl(s) en exceso, a medida que se vaya oxidando el Cu y produciendo Cu<sup>+</sup>, y a medida que se vayan produciendo Cl<sup>-</sup>, el producto de solubilidad de la sal poco soluble consume el Cu<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> 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<sup>0</sup>=0,68-0,521=0,159 V>0, comprobamos que con esas concentraciones el potencial es > 0 y el proceso es espontáneo, porque podría no serlo.

$$E = 0,159 - \frac{8,314 \cdot (273+25)}{2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,61 \cdot 10^{-19}} \ln \left( \frac{(2 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 0,1}{0,1} \right) = 0,553 \text{ V} > 0$$

Cuando se agota la pila se alcanza el equilibrio, E=0, y tenemos una concentración muy baja de PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, que ha pasado a PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>; la estequiometría indica que, si llamamos x al número de moles de PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> que ha reaccionado, en un instante cualquiera

[PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>]=[PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub>-x=0,1-x

[PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=[PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub>+x=0,1+x

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

$$-0,159 = -1,277 \cdot 10^{-2} \cdot \ln\left(\left(2 \cdot 10^{-7}\right)^2 \frac{(0,1+x)}{(0,1-x)}\right)$$

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

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

$$6,3576 \cdot 10^{18} (0,1-x) = 0,1+x$$

$$(-1 - 6,3576 \cdot 10^{18})x = 0,1 - 6,3576 \cdot 10^{17}$$

$$x = \frac{0,1 - 6,3576 \cdot 10^{17}}{-1 - 6,3576 \cdot 10^{18}} \approx 0,1 \text{ M}$$

Cualitativamente vemos que la pila se agota cuando desaparece todo el  $\text{PtCl}_6^{2-}$  y su concentración es cero.

Los valores pedidos son

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

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

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