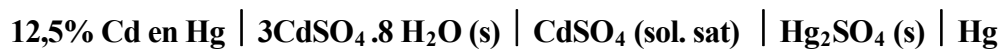


ELECTROQUÍMICA

1 - 1. F.E.M y su medición

En las mediciones de F.E.M. suele utilizarse una pila de referencia llamada *pila patrón*. La pila patrón que se utiliza con mayor frecuencia es una



La Figura 1 - 1 esquematiza una pila de Weston. Las conexiones a la amalgama de cadmio y al electrodo de mercurio son de platino. Su F.E.M. es de 1,018636 volt absolutos a 0 °C y varía unos $4 \cdot 10^{-8}$ por cada grado de aumento de temperatura.

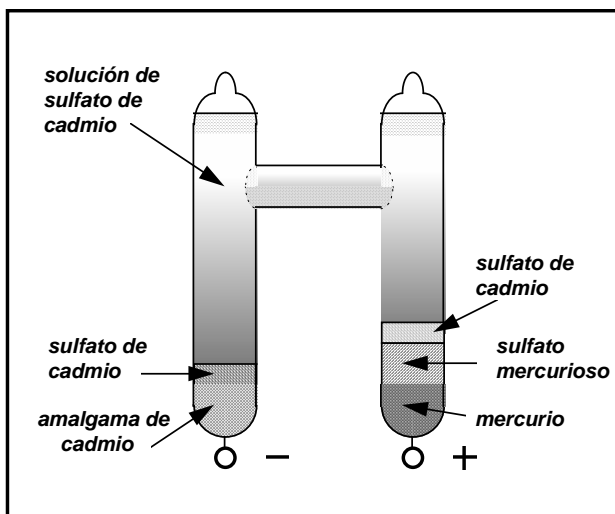


Figura 1 - 1. Esquema de la pila Weston

variante de la pila de Weston cuyas principales ventajas son: que su F.E.M. permanece constante durante mucho tiempo y que su coeficiente térmico es muy bajo.

El electrodo “negativo” de una pila de Weston consiste en una solución saturada de sulfato de cadmio $3\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ que contiene un 12,5 % de amalgama de cadmio mientras que el electrodo “positivo” es mercurio, cubierto con sulfato mercurioso sólido (Hg_2SO_4) en la misma solución.

Convencionalmente las características de una pila galvánica se expresan de la siguiente manera: las fases o soluciones de diferentes composiciones concentraciones en contacto se separan mediante líneas verticales. Deben indicarse las concentraciones de las soluciones pues estas afectan la F.E.M. En nuestro caso, la pila de Weston se representa

1 - 2. Pilas químicas y de concentración

Cuando una pila galvánica funciona, genera energía. En muchos casos, la energía proviene de transformaciones químicas que se producen en los electrodos. Las pilas que suministran energía debido a transformaciones químicas en sus electrodos se llaman *pilas químicas*. En otros casos, la energía suministrada se debe a una variación en la concentración de una solución. Tales pilas se llaman *pilas de concentración*.

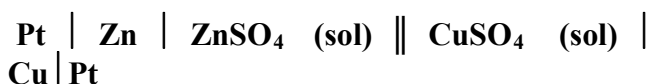
1 - 3. Pilas reversibles

Si el proceso que ocurre en una pila es reversible, la energía involucrada puede interpretarse en función de sus propiedades termodinámicas. Las pilas en las cuales el proceso de generación de energía es reversible se llaman *pilas reversibles*. Para que una pila reversible tenga ese carácter se requiere que al ser conectada a una fuente externa de la misma F.E.M. no experimente cam-

bio físico o químico alguno. Al disminuir la F.E.M. externa en un infinitésimo debe producirse en la pila un cambio proporcional a la carga que circuló y al aumentar la F.E.M. en un infinitésimo debe producirse el cambio inverso.

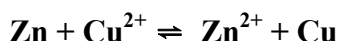
Entre las llamadas pilas reversibles se encuentra la pila de Daniell. Esta consiste en un electrodo de cinc sumergido en una solución acuosa de sulfato de cinc y un electrodo de cobre sumergido en una solución acuosa de sulfato de cobre. Ambas soluciones están vinculadas por un puente salino que permite el pasaje de corriente pero no de los iones Zn^{2+} o Cu^{2+} . Las conexiones a los electrodos son de platino. La pila se esquematiza en la Figura 1 - 2.

Los contactos en la pila de Daniell se representan mediante



donde la doble barra vertical representa al puente salino.

Si se cierra el circuito por una F.E.M. apenas menor que la de la pila la reacción química que se produce en ella es



es decir, el cinc del electrodo de cinc se disuelve para formar iones Zn^{2+} mientras que los iones Cu^{2+} se descargan y depositan en forma de Cu metálico sobre el otro electrodo.

Si, en cambio, se cierra el circuito por una F.E. M. ligeramente mayor que la de la pila, se produce el proceso inverso. El electrodo de cobre se disuelve mientras que se deposita cinc metálico en el electrodo de cinc.

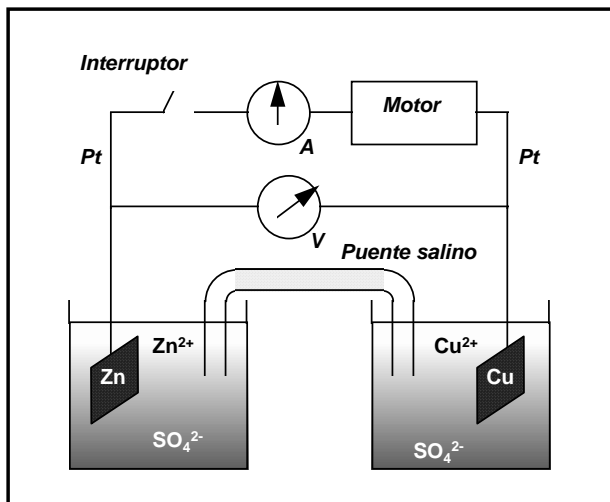
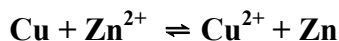
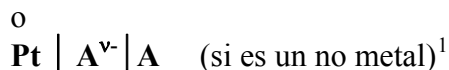
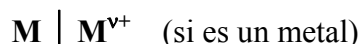


Figura 1 - 2. Esquema de la pila Daniell

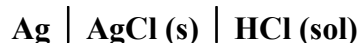
Los electrodos de una pila reversible son *electrodos reversibles*. Se conocen tres tipos de electrodos reversibles:

- a) Metal o no metal en contacto una solución de sus propios iones. Por ejemplo, cinc en solución de sulfato de cinc, cobre en solución de sulfato de cobre, cloro en solución de cloruro de sodio, etc.

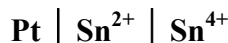
Estos electrodos se representan por



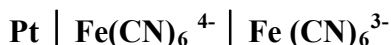
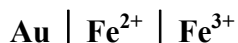
- b) Metal y una sal poco soluble de su catión en contacto con una sal soluble del mismo anión, como por ejemplo



- c) Metal inatacable sumergido en una solución que contiene tanto la forma oxidada como la forma reducida de un sistema redox. Por ejemplo



¹ Dado que los no metales, excepto el grafito no son conductores de la electricidad se usa como complemento del electrodo un metal inerte, generalmente platino.



El metal inatacable actúa como conductor para hacer contacto con la solución. Los estados oxidados y reducidos pueden inclusive no ser iónicos como ocurre, por ejemplo, con el electrodo de quinona | hidroquinona.

Los electrodos de esta clase se suelen llamar electrodos de óxido - reducción y la reacción que en ellos ocurre depende del sentido de la corriente.

Debemos remarcar que:

Dos electrodos reversibles de cualquier clase constituyen una pila reversible.

En todo electrodo reversible se incluye un estado oxidado y un estado reducido en su sentido más amplio

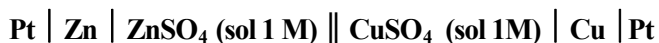


Como una pila reversible está formada por dos electrodos reversibles sólo se establecerá una circulación de corriente si a través del circuito externo se produce una oxidación en un electrodo y una reducción en el otro.

Es común el uso de la siguiente convención:

La F.E.M. de una pila es positiva cuando, en el esquema que la representa, la oxidación se produce en el electrodo que figura a la izquierda y negativo cuando la oxidación se produce en el electrodo que se simboliza a la derecha.

Así, por ejemplo, la pila de Daniell



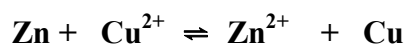
tiene una F.E.M. de 1,10 volt y, por la convención anterior, su signo es positivo. Esto significa que cuando la pila funciona, se produce una oxidación en el electrodo de la izquierda



y una reducción en el electrodo de la derecha



Los electrones liberados en el proceso de oxidación se desplazan a través del circuito externo de conexión y son los que se utilizan para la reducción de los cationes Cu^{2+} . De modo que el proceso completo es



1 - 4. Variaciones de energía libre en pilas reversibles

Cuando una pila reversible opera isotérmica e isobáricamente, el trabajo eléctrico – que es trabajo útil – mide la variación de la energía libre del sistema (cambiada de signo). El trabajo eléctrico, a su vez, viene dado por el producto la F.E.M. por la carga eléctrica que circula.

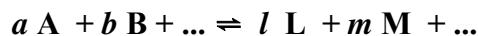
Si la F.E.M. de una pila es E volt y la transformación que se produce corresponde al pasaje de n faraday es decir $n\mathcal{F}$ coulomb, el trabajo eléctrico es $n\mathcal{F}E$ y, por lo tanto, la variación de energía libre que acompaña al proceso

$$\Delta G = - n\mathcal{F}E \quad (1 - 1)$$

Para que la reacción ocurra sin consumir trabajo del medio exterior, la variación de energía libre tiene que ser negativa. Observando la ecuación (1- 1) se nota que para que ello ocurra, la F.E.M. de la pila debe ser positiva.

La variación de energía libre que acompaña a una reacción depende de las concentraciones (en rigor de las actividades) de las sustancias actantes. Por lo tanto, la F.E.M. de una pila reversible también varía con las concentraciones de las sustancias actantes.

Si en la pila se produce una reacción general del tipo



la variación de energía libre, a presión y temperatura constante, que le acompaña viene dada por

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (1 - 2)$$

donde $a_A, a_B, \dots, a_L, a_M, \dots$, son las actividades de A, B, ..., L, M, ..., tal como se presentan en la pila reversible. Si el cociente entre las actividades se representa con J_a , la (1 - 2) se puede escribir

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln J_a \quad (1 - 3)$$

ΔG^0 es la variación de la energía libre que acompaña a la reacción que se produce en la pila cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados estándar. En ese estado estándar, la F.E.M. de la pila es E^0 y el trabajo útil es $n\mathcal{F}E^0$. Por lo tanto

$$-n\mathcal{F}E = -n\mathcal{F}E^0 + RT \ln J_a \quad (1 - 4)$$

de donde

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln J_a \quad (1 - 5)$$

Esta expresión relaciona la F.E.M. de una pila con las actividades de las sustancias actuantes. E^0 es una constante para la reacción dada variando sólo con la temperatura a 1 atm de presión.

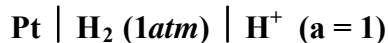
1 - 5. Potenciales de electrodos reversibles

A la fecha no se ha podido diseñar un experimento que permita determinar el potencial de un sólo electrodo. Sólo se pueden determinar diferencias de potenciales. Sin embargo, adjudicándole arbitrariamente un valor cero a un electrodo en determinadas condiciones, se le asigna un valor a cada electrodo individual. Por convención

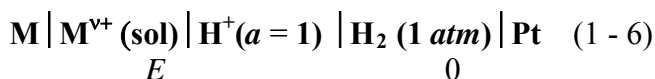
Se asigna arbitrariamente potencial de electrodo cero al potencial de un electrodo reversible del gas hidrógeno con el gas a 1

atm en equilibrio con una solución de iones hidrógeno de actividad unitaria.

Ese electrodo que se representa



y se llama *electrodo normal de hidrógeno*. Los potenciales de los demás electrodos que se determinan por interacción con él, se dice que están dados en la escala del hidrógeno. Para establecer el potencial de un electrodo cualquiera, por ejemplo $\text{M} \mid \text{M}^{v+} (\text{sol})$ se lo combina con un electrodo normal de hidrógeno para formar la pila



La F.E.M. de esta pila, o sea E , es igual al potencial del electrodo $\text{M} \mid \text{M}^{v+} (\text{sol})$ en la escala del hidrógeno.

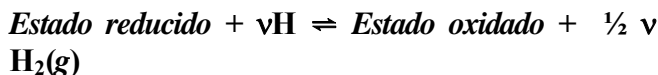
Hemos dicho que el electrodo que se escribe a la izquierda representa al proceso de oxidación, es decir



en este caso, el hidrógeno se reduce según la ecuación



La reacción completa por el pasaje de v faraday será la suma de las (1 - 7) y la (1 - 8)



y de acuerdo con la (1 - 6) la F.E.M. de la pila será

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{estado oxidado}} \times a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}v}}{a_{\text{estado reducido}} \times a_{\text{H}^+}^v} \quad (1 - 9)$$

Como por la definición del electrodo normal de hidrógeno tanto la actividad del gas hidrógeno como la de los iones hidrógeno es unitaria, la (1 - 9) toma la forma

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{estado oxidado}}}{a_{\text{estado reducido}}} \quad (1 - 10)$$

E recibe el nombre de potencial de oxidación del electrodo en cuestión y E^0 es el correspondiente potencial de oxidación normal, esto es, el potencial del electrodo cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados normales de actividad unitaria. La palabra "oxidación" se emplea porque describe el proceso que ocurre en el electrodo.

De manera similar a la deducida para el potencial de oxidación, se puede deducir una expresión para el potencial de reducción.

Si la F.E.M. de una pila constituida combinando un electrodo dado con uno normal de hidrógeno es positiva, entonces la reacción en el interior de la pila ocurre espontáneamente. Pero puede ocurrir que la F.E.M. sea negativa, en ese caso la reacción que ocurre espontáneamente es la inversa y el hidrógeno gaseoso es el que se oxida dando iones H^+ . En la Tabla de la Figura 1 - 3 se dan algunos valores de los potenciales normales de oxidación de distintos electrodos en la escala del hidrógeno

Electrodo	Reacción	E^0 (volt)
K K^+	$K \rightarrow K^+ + e^-$	+ 2,925
Na Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	+ 2,714
Pt H H_2	$2H \rightarrow H_2 + 2e^-$	+ 2,25
Al Al^{3+}	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	+ 1,66
Zn Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	+0,77
Fe Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	+0,440
Ni Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	+0,250
Sn Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	+0,136
Pb Pb^{2+}	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	+0,126
Pt H_2 $2H^+$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000
Sn^{2+} Sn^{4+}	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	-0,150
Cu Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	-0,337
Fe^2 Fe^{3+}	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	-0,771
Ag Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	- 0,799
Pt Hg_2^{2+} Hg^{2+}	$Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2e^-$	-0,789

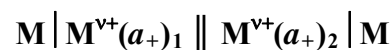
Pt Br^- $\frac{1}{2}Br_2$	$Br^- \rightarrow \frac{1}{2} Br_2 + e^-$	-1,0052
Pt Cl^- $\frac{1}{2}Cl_2$	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$	-1,3595

Tabla 1 - 3 Potenciales normales de oxidación a 25 °C en la escala del hidrógeno

Los respectivos potenciales de reducción se obtienen simplemente cambiando el signo del potencial de oxidación. De esta manera, teniendo tabulados los potenciales de oxidación de los electrodos puede calcularse la F.E.M. de cualquier pila que se forme con esos electrodos. Recordemos que la pila funcionará espontáneamente si su F.E.M. es mayor que cero.

1 - 6. Pilas de concentración

Hemos visto que el potencial químico de cualquier constituyente en una solución, a una temperatura dada, depende de su actividad en la misma. Por lo tanto, dos soluciones de un mismo electrolito, a la misma temperatura, pero a distintas concentraciones tienen una diferencia de energía libre que permite construir con ellas una pila. Supongamos que a cada solución de un electrolito M^{v+} la ponemos en contacto con M. Sean $(a_+)_1$ y $(a_+)_2$ las actividades de ambas soluciones. Si ponemos en contacto ambas soluciones mediante un puente salino que permita el pasaje de la corriente pero no del electrolito M^{v+} y que las conectamos externamente mediante un conductor inatacable. Habremos formado una pila del tipo



Este tipo de pilas se llaman *pilas de concentración* ya que sus F.E.M. dependen de la diferencia de concentraciones (actividades) de dos soluciones de un mismo electrolito.

El potencial de oxidación del electrodo de la izquierda será

$$E_1 = E_M^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(a_+)_1$$

y el potencial de reducción en el electrodo de la derecha será

$$E_2 = -E_M^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(a_+)_2$$

La F.E.M. de la pila será

$$E = E_1 + E_2 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad (1 - 11)$$

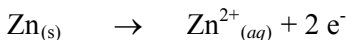
Se observa que la F.E.M. de la pila depende de la relación de las actividades iónicas en las dos soluciones. En la práctica se toman las actividades medias de los iones en las respectivas soluciones. La pila de concentración funcionará en el sentido que genere una F.E.M. positiva, esto es cuando la actividad $(a_+)_2$ es mayor que $(a_+)_1$. Dicho de otra manera, en las pilas de concentración funciona como electrodo de oxidación el que tiene mayor actividad iónica.

Debemos notar que, si en lugar de puente salino se utiliza algún dispositivo que permita el contacto directo de ambas soluciones al variar continuamente las concentraciones variarán las actividades en cada solución y consecuentemente la F.E.M. de la pila tendrá un valor distinto al que tiene con puente salino.

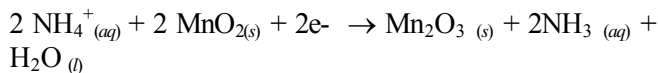
1 - 7. La pila Leclanché

La pila seca más común se llama pila Leclanché. El ánodo es la cubierta exterior de cinc que está en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrolito. El electrolito contiene cloruro de amonio (NH_4Cl) y cloruro de cinc (ZnCl_2) disueltos en agua a la cual se le agrega almidón para que la solución adquiriera consistencia pastosa y no se escurra. El cátodo es una barra de grafito que está inmersa en la solución de electrolito en el centro de la pila. Las reacciones que ocurren son:

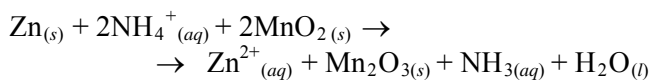
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



El voltaje producido por una pila Leclanché es aproximadamente 1.5 V.

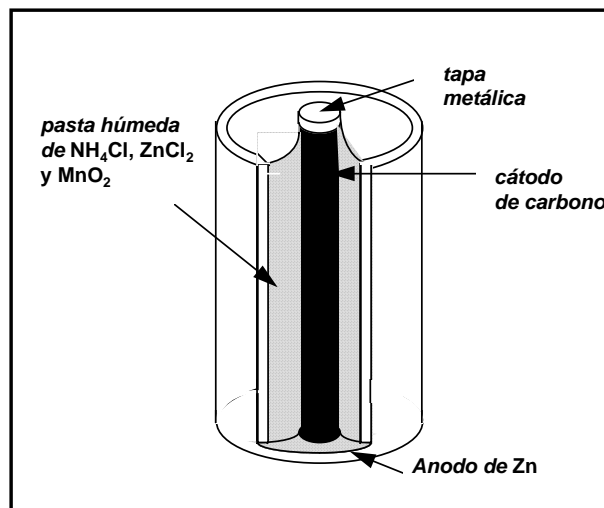
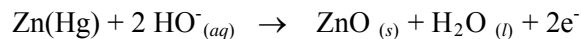


Figura 1 - 4. Esquema de la pila Leclanché

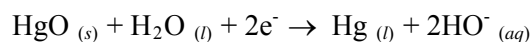
1 - 9. La batería de mercurio

Hasta fines de la década del 1980 estuvo muy extendido el uso de la batería de mercurio. Hoy en día se ha dejado de utilizar debido a los efectos contaminantes del mercurio sobre el medio ambiente. El ánodo de esta batería es una amalgama de cinc depositada en el fondo de un cilindro de acero inoxidable. La amalgama está en contacto con una solución fuertemente alcalina (KOH) que contiene disueltos óxido de cinc (ZnO) y óxido de mercurio (II) (HgO). El cátodo es de acero inoxidable. Las reacciones que ocurren son:

En el ánodo:



En el cátodo:



de donde

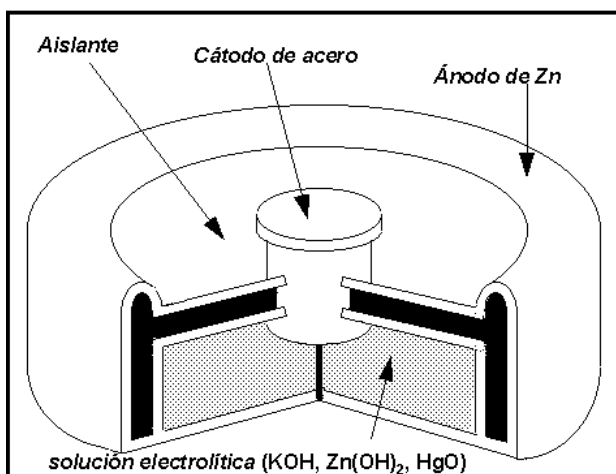
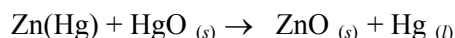


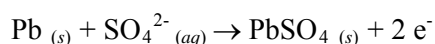
Figura 1 - 5. Esquema de la batería de mercurio

Si bien esta batería tiene un costo mayor que una pila Leclanché, la supera ampliamente en rendimiento ya que al no haber cambios en la composición del electrolito suministra un voltaje más constante (1.35 V) a la vez que tiene mayor duración.

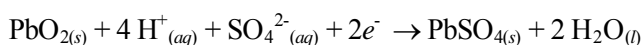
1 - 10. El acumulador de plomo

Es la batería más frecuentemente usada para el suministro de corriente eléctrica en los automóviles. Consta de seis celdas idénticas conectadas en serie. Cada celda tiene un ánodo de plomo y un cátodo de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa de metal. Tanto el ánodo como el cátodo están inmersos en una solución acuosa de ácido sulfúrico que actúa como electrolito. Las reacciones que ocurren son:

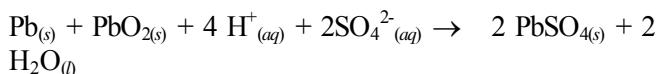
En el ánodo:



En el cátodo:



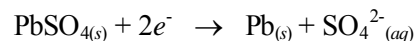
de donde



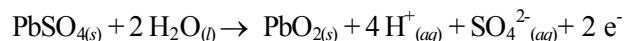
Cuando opera normalmente, cada celda suministra 2V, de modo que el acumulador entrega una diferencia de potencial de 12 V que se utiliza para el circuito del encendido del motor del vehículo además de los otros circuitos eléctricos. Este acumulador puede suministrar una alta intensidad de corriente, como la necesaria para el arranque.

A diferencia de las pilas Leclanché o de las baterías de mercurio, este acumulador es recargable. El proceso de recarga consiste en invertir la reacción electroquímica que se produce cuando funciona. Para la recarga, se conecta el acumulador a un circuito externo que produce las siguientes reacciones:

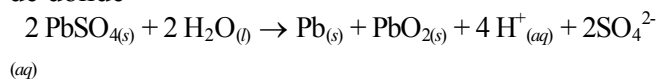
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



Obsérvese que los procesos anódicos y catódicos de la recarga, así como la reacción global, son exactamente las reacciones recíprocas a las que ocurren cuando el acumulador de plomo funciona normalmente.

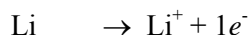
Una de las ventajas que presenta el acumulador de plomo es que su coeficiente térmico es muy bajo, aproximadamente $1,5 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$. Esto es particularmente importante en las zonas frías. Por ejemplo, si el acumulador tiene una F.E.M. de 12 V a 25°C , su valor a -15°C será sólo $6 \times 10^{-3} \text{ V}$ menor, lo que implica una caída en el potencial del orden del 0,05 %. El hecho de que un vehículo no arranque a temperaturas muy bajas se debe al incremento de la viscosidad del electrolito. Con el descenso de la temperatura, la viscosidad del electrolito puede alcanzar un valor tan alto que impida la circulación de los iones. En las zonas frías se

suele agregar un aditivo especial que corrige este inconveniente.

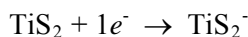
1 - 11. Batería de litio

A diferencia de las baterías que hemos comentado anteriormente, la batería de litio tiene un conductor sólido en lugar de una solución de electrolito como conexión entre los electrodos. El ánodo es de litio metálico y el cátodo es de sulfuro de titanio (TiS_2). El electrolito sólido es un polímero orgánico que permite el paso de los iones pero no de los electrones. Las reacciones que ocurren son

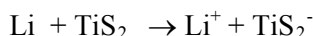
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



Cuando la batería funciona, los iones Li^+ migran del ánodo al cátodo a través del electrolito sólido, mientras que los electrones circulan externamente del ánodo hacia el cátodo para completar el circuito. El voltaje que puede alcanzar esta batería es de hasta 3V y se puede recargar lo mismo que el acumulador de plomo.

1 - 12. Determinación del producto iónico del agua

Aún en el agua más pura que se puede obtener en el laboratorio, hay una pequeñísima fracción de moléculas que se ionizan según:



proceso para el cual se puede escribir la expresión de la constante de equilibrio

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K$$

se suele tomar la actividad del agua pura como igual a 1 y la expresión anterior se transforma en

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-} = K_w$$

La constante K_w recibe el nombre de constante de ionización del agua o también producto iónico del agua. Entre los métodos utilizados para determinar su valor se encuentran aquellos que se basan sobre la determinación de la conductancia y los que se basan sobre la medición de la F.E.M. de pilas galvánicas.

Dado que, aún en el estado más puro, el agua siempre contiene iones hidronio e hidróxido, tendrá una determinada conductancia a una temperatura dada. Se han hecho innumerables experimentos para medir la conductancia específica del agua - es decir, la conductancia de un cubo de agua de 1 cm de arista - El valor aceptado hoy en día es $5,572 \times 10^{-8} \text{ mho. cm}^{-1}$ a 25 °C. Como la concentración de ambos iones es bajísima, las conductancias equivalentes de los mismos se pueden equiparar a los valores de sus conductancias iónicas a dilución infinita. Estas son 349,8 y 198,6 mho cm^2 , respectivamente. Por consiguiente, la conductancia total de un equivalente - gramo de iones H_3O^+ y HO^- en una solución tan diluida sería la suma de estos valores, o sea, 548,4 mho cm^2 . De aquí se desprende que un cubo de 1 cm de arista de agua contiene $5,5728 / 548,4 = 1,016 \times 10^{-10}$ equivalentes. Ambos iones son monovalentes, lo que hace que el equivalente - gramo y el ion - gramo para cada especie sean idénticos. Si en 1 cm^3 hay $1,016 \times 10^{-10}$ iones H_3O^+ y HO^- , en 1 litro habrá $1,016 \times 10^{-7}$ iones de ambas clases. Esto es

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 1,016 \times 10^{-7} \text{ ión - gramo / litro}$$

y

$$K'_c = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,008 \times 10^{-14}$$

Como las concentraciones son tan bajas los coeficientes de actividad pueden considerarse unitarios lo que hace a $K'_c \cong K_w$.

Otros métodos para determinar el producto iónico del agua utilizan una pila del tipo



con un puente salino que lleve aun mínimo el potencial de contacto líquido. La F.E.M. de esta pila vendrá dada por

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2}{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_1} \quad (1 - 12)$$

donde los subíndices 1 y 2 distinguen a las actividades de los iones hidronio a la izquierda y a la derecha. la actividad del ión hidronio en el electrodo de la izquierda, se puede expresar en función del producto iónico del agua

$$(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_1 = \frac{K_w}{a_{\text{HO}^-}}$$

y, reemplazando en la ecuación anterior

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2 a_{\text{HO}^-}}{K_w}$$

siendo $n=1$ y $T=298\text{ K}$

$$E = 0,05912 \log \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2 a_{\text{HO}^-}}{K_w}$$

El valor de E se obtiene experimentalmente y es, a esa temperatura, $0,5874\text{ volt}$. A partir de este dato se calcula K_w recurriendo a los valores tabulados para los coeficientes de actividad de soluciones $0,01\text{ N}$ de HCl y $0,01\text{ N}$ de KOH . De los valores tabulados, encontramos que para esas concentraciones los coeficientes de actividad son $0,905$ y $0,900$ respectivamente, de modo que la

actividad del ión hidronio es $0,01 \times 0,905$ y la del ión hidróxido es $0,01 \times 0,900$. Resolviendo se encuentra

$$K_w = 0,955 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Este valor es similar al obtenido a partir de conductancias. Se obtienen mayores coincidencias empleando pilas galvánicas libres de contactos líquidos. Los valores aceptados a distintas temperaturas se dan en la Tabla de la Figura 1 - 6.

temperatura (° C)	$K_w (\times 10^{-14})$	temperatura (° C)	$K_w (\times 10^{-14})$
0	0,113	30	1,408
10	0,292	40	2,917
20	0,682	50	5,474
25	1,008	60	12,35

Figura 1 – 6 Producto iónico del agua a distintas temperaturas.

Se observa que K_w aumenta rápidamente con la temperatura

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS CONCEPTUALES

1. ¿A qué se llama pila reversible?
- 1.2. ¿Cómo se representan los contactos en la pila Daniell?
- 1.3. ¿Qué tipos de electrodos reversibles conoce? ¿Cómo se representan?
- 1.4. ¿Cuándo se dice que la F.E.M de una pila es positiva? ¿Por qué?

1.5. ¿Qué relación existe entre la F.E.M. de una pila reversible y el operador de las actividades de las especies actuantes?

1.6. ¿A qué electrodo reversible se le asigna, convencionalmente, potencial de electrodo cero?

1.7. ¿A qué se llama potencial de oxidación? ¿Por qué se emplea la palabra “oxidación”?

1.8. ¿Puede existir una pila reversible en la cual en los dos electrodos son de la misma especie? Justifique su respuesta.

1.9. ¿Qué procesos ocurren en una pila Leclanché? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?

1.10. ¿Qué procesos ocurren en una pila de mercurio? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?

1.11. ¿Qué procesos ocurren en un acumulador de plomo? ¿Qué voltaje máximo por celda puede suministrar?

1.12. ¿Qué procesos ocurren en una pila de litio? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?

1.13. ¿Cómo puede calcularse el producto iónico del agua a partir de medidas de conductancia específica?

1.14. ¿Cómo puede calcularse el producto iónico del agua a partir de medidas de F.E.M. de una pila reversible?

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

1.1. En una cuba electrolítica con electrodos de platino se coloca agua ligeramente acidulada con H_2SO_4 . Al cabo de una hora de circulación de corriente se liberan en el cátodo 240 ml de hidrógeno y en el ánodo 120 mL de oxígeno (ambos gases medidos a 27 °C y 1 atm). Calcular la intensidad de corriente involucrada en este proceso suponiendo 100 % de eficiencia y comportamiento ideal de los gases.

1.2. Se hacen circular exactamente 0,2 faraday a través de 3 celdas electrolíticas conectadas en serie. Una contiene solución acuosa de Ag^+ , la otra, solución acuosa de Zn^{2+} y la tercera, solución acuosa de Fe^{3+} . Suponiendo que las únicas reacciones catódicas son las reducciones de estos iones y que la eficiencia de la corriente es del 95 % ¿Cuántos gramos de cada metal se depositarán?

1.3. El NiSO_4 se utiliza en galvanotecnia para niquelar superficies metálicas. Se hace circular una corriente de 15,0 A a través de una solución de NiSO_4 . El cátodo es una lámina cuadrada de cobre de 4 cm de lado y espesor despreciable sobre la que se deposita Ni y se libera H_2 . El rendimiento de la corriente respecto del Ni es 85 %. Calcular cuántos gramos de Ni se depositarán en una hora y cual será el espesor de la capa depositada sabiendo que la densidad de este metal es $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$. ¿Qué volumen de H_2 (medido a 300 K y 1 atm) se forma por hora?

1.4. En un experimento de límite móvil con KCl 0.100 N en el cual se utilizó LiCl 0,065 N como indicador se hizo circular una corriente de 0,005893 A durante 2130 segundos, observándose un desplazamiento del límite de 5,60 cm en un

tubo de sección uniforme de 0.1142 cm^2 . Calcular los números de transporte de los iones K^+ y Cl^- .

1. 5. La conductancia equivalente de una solución de KCl $0,05 \text{ N}$ es $133,4 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1}$. Calcular su resistividad.

1. 6. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ la conductancia equivalente a dilución infinita de una solución acuosa de KCl es $149,8 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1}$. Calcular a) la conductancia de una solución $0,04 \text{ N}$ de ese electrolito a esa temperatura b) la conductancia iónica a dilución infinita del K^+ sabiendo que la del Cl^- es $76,35 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1}$.

1. 7. Determinar la F.E.M. a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de una pila de concentración formada por dos soluciones $0,1$ y $0,01 \text{ M}$ de nitrato de talio (I) sabiendo que los coeficientes de actividad de ese electrolito en ambas soluciones son $0,92$ y $0,98$, respectivamente, y que el número de transporte del ión nitrato es $0,483$.