

24.57

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



COLECCION DE PROBLEMAS DE ELECTROQUIMICA BASICA

**TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA:
VERONICA YOLANDA NAPOLES FRANCO**

MEXICO, D. F.

AGOSTO 1987



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
I. CONVENCIONES SOBRE NOMENCLATURA Y SIMBOLOS EN ELECTROQUIMICA RECOMENDADOS POR LA IUPAC	2
I.1 Cantidades físicas y sus símbolos	3
1.1 Cantidades físicas	3
1.2 Cantidades físicas básicas	3
1.3 El uso de las palabras "específico" y "molar" en los nombres de las cantidades físicas.	3
1.4 Impresión de los símbolos de las cantidades físicas	5
1.5 Impresión de los subíndices y superíndices	5
1.6 Productos y cocientes de propiedades físicas	5
I.2 Nombre y símbolos recomendados para cantidades físicas y químicas	7
2.1 Espacio, tiempo y cantidades relacionadas.	8
2.2 Mecánica y cantidades relacionadas	9
2.3 Molecular y cantidades relacionadas	10
2.4 Termodinámica y cantidades relacionadas	10
2.5 Reacciones químicas	11
2.6 Electricidad y magnetismo	11
2.7 Electroquímica	13
2.8 Luz y radiación electromagnética	13
2.9 Propiedades de transporte	14
2.10 Símbolos para casos particulares de cantidades físicas	15
2.11 Recomendaciones para superíndices	17
I.3 Unidades y símbolos	18
3.1 Impresión de los símbolos para unidades	18
3.2 Impresión de prefijos	18
3.3 Combinación de prefijos y símbolos	18
3.4 Multiplicación y división de unidades	19
3.5 El sistema internacional de unidades	19
3.6 Definiciones de las unidades Base SI	20
3.7 Nombres y símbolos de las unidades Base SI	22

INDICE

INTRODUCCION	1
I. CONVENCIONES SOBRE NOMENCLATURA Y SIMBOLOS EN ELECTROQUIMICA RECOMENDADOS POR LA IUPAC	2
I.1 Cantidades físicas y sus símbolos	3
1.1 Cantidades físicas	3
1.2 Cantidades físicas básicas	3
1.3 El uso de las palabras "específico" y "molar" en los nombres de las cantidades físicas.	3
1.4 Impresión de los símbolos de las cantidades físicas	5
1.5 Impresión de los subíndices y super-índices	5
1.6 Productos y cocientes de propiedades físicas	5
I.2 Nombre y símbolos recomendados para cantidades físicas y químicas	7
2.1 Espacio, tiempo y cantidades relacionadas.	8
2.2 Mecánica y cantidades relacionadas	9
2.3 Molecular y cantidades relacionadas	10
2.4 Termodinámica y cantidades relacionadas	10
2.5 Reacciones químicas	11
2.6 Electricidad y magnetismo	11
2.7 Electroquímica	13
2.8 Luz y radiación electromagnética	13
2.9 Propiedades de transporte	14
2.10 Símbolos para casos particulares de - cantidades físicas	15
2.11 Recomendaciones para superíndices	17
I.3 Unidades y símbolos	18
3.1 Impresión de los símbolos para unidades	18
3.2 Impresión de prefijos	18
3.3 Combinación de prefijos y símbolos	18
3.4 Multiplicación y división de unidades	19
3.5 El sistema internacional de unidades	19
3.6 Definiciones de las unidades Base SI	20
3.7 Nombres y símbolos de las unidades Base SI	22

3.8	Nombres y símbolos de unidades suplementarias SI	22
3.9	Nombres especiales y símbolos para -- ciertas unidades derivadas SI	23
3.10	Unidades derivadas SI y símbolos-unidad para otras cantidades	23
3.11	Prefijos SI	24
3.12	Los grados Celsius	24
3.13	Fraciones decimales y múltiplos de - unidades SI con nombres especiales	25
3.14	Otras unidades definidas en términos de las unidades SI.	25
I.4	Símbolos para elementos químicos, nucleoides y partículas	26
4.1	Definiciones	26
4.2	Elementos y nucleoides	26
4.3	Partículas	27
I.5	Convenciones concernientes a los signos de los diferentes potenciales de electrodo, - Fuerza Electromotriz y potenciales de electrodo	28
5.1	La diferencia del potencial eléctrico de una celda galvánica	28
5.2	Potencial de electrodo	29
I.6	Valores de algunas constantes fundamentales	31
II.	LEYES DE FARADAY	32
III.	FENOMENOS DE TRANSPORTE IONICO	52
III.1	Conductividad	52
III.2	Número de transporte	69
IV.	FENOMENOS DE OXIDO-REDUCCION	89
IV.1	Convenciones de los signos de la IUPAC	89
IV.2	Funciones Termodinámicas	102
IV.3	Coefficiente de Actividad	107
IV.4	Fuerza Electromotriz	112
IV.5	Celdas de concentración	142
	APENDICE I	146
	APENDICE II	147
	BIBLIOGRAFIA	152

INTRODUCCION

La Electroquímica como ciencia que estudia la interacción entre la materia y la corriente eléctrica, juega un papel importante, dentro de los programas de las carreras de Ingeniería Química, Ingeniería Química Metalúrgica y Química, por lo que el alumno al cursarla debe tener un apoyo para reforzar y ampliar los conocimientos obtenidos.

El presente trabajo tiene la finalidad de apoyar al estudiante de esta asignatura, por medio de una recopilación, selección y organización de problemas, referentes a diferentes temas de Electroquímica básica.

Como primer capítulo, tenemos la presentación de la simbología y terminología recomendada por la IUPAC (International - Union of Pure and Applied Chemistry). Este capítulo es de gran importancia, porque todos los problemas que componen esta monografía -aunque fueron tomadas de diferentes fuentes bibliográficas - siguen las recomendaciones hechas en él.

En los capítulos subsiguientes se presentan problemas referentes a Leyes de Faraday, Fenómenos de Transporte iónico y Fenómenos de Óxido-reducción, que son temas tratados en los programas de la asignatura de Fisicoquímica V.

CAPITULO I

CONVENCIONES SOBRE NOMENCLATURA Y SIMBOLOS EN ELECTROQUIMICA RECOMENDADOS POR LA IUPAC

La formulación de las definiciones electroquímicas y las convenciones de los signos, han tenido una atención especial durante el período de 1950 a 1957.

En un esfuerzo para llegar a un acuerdo constante respecto a los potenciales de electrodo, la Union Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) adoptó el informe de la Comisión de Símbolos de Terminología Fisicoquímica, titulado --- "Acuerdo relativo a los signos de las fuerzas electromotrices y potenciales de electrodo".

Los principales aspectos del informe, obtenido en la reunión de Estocolmo en 1953, aunados a las publicaciones hechas por E. Lange, J.J. Lingane, A.J. Bèthune y J.B. Ramsey, fueron los tomados como base para obtener como resultado el presente capítulo.

1.1. CANTIDADES FÍSICAS Y SUS SIMBOLOS.

1.1 Cantidades Físicas.

Una cantidad física es el producto de un valor físico (un número puro) y una unidad.

1.2 Cantidades Físicas Básicas.

Las cantidades físicas están generalmente organizadas en un sistema dimensional construido bajo siete cantidades básicas. Estas cantidades básicas, cada una de las cuales tiene su dimensión, y los símbolos usados para denotarlas, son los siguientes:

cantidad física	símbolo
longitud	l
masa	m
tiempo	t
corriente eléctrica	I
temperatura termodinámica	T
cantidad de sustancia	n
intensidad luminosa	I_v

1.3 El uso de las palabras "específico" y "molar" en los nombres de las cantidades físicas.

La palabra "específico" después del nombre de una cantidad física extensiva es restringida al significado "dividido por la masa". Por ejemplo volumen específico es el volumen dividido --

por la masa. Cuando una cantidad extensiva es representada por una letra mayúscula, la correspondiente cantidad específica -- puede ser representada por la correspondiente letra minúscula. Por ejemplo:

volumen: V

volumen específico: $v = V/m$

La palabra molar después del nombre de una cantidad, está restringida al significado "dividido por la cantidad de la sustancia". Por ejemplo volumen molar es el volumen dividido entre la cantidad de sustancia. El subíndice m se asigna a la -- cantidad extensiva para denotar la correspondiente cantidad molar. Por ejemplo:

volumen: V

Energía de Gibbs: G

volumen molar: $V_m = V/n$

Energía molar de Gibbs: $G_m = G/n$

El símbolo X_B , donde X denota una cantidad extensiva y B es el símbolo químico de una sustancia, denota la cantidad molar parcial de la sustancia B definida por la relación:

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_i, \dots}$$

para una sustancia pura B la cantidad molar parcial X_B y la -- cantidad molar X_m son idénticas. La cantidad molar parcial X_B de la sustancia pura B la cual es idéntica con la cantidad molar X_m de la sustancia pura B , puede ser denotada por X_B^* , donde el superíndice $*$ denota "pureza", además de que distingue a

la cantidad molar parcial X_B de la sustancia B en una mezcla.

1.4 Impresión de los símbolos de las cantidades físicas.

Los símbolos de las cantidades físicas deberían ser letras ⁽¹⁾ simples de los alfabetos Latín o Griego, los cuales, - cuando es necesario, pueden ser modificados por subíndices ó - superíndices con significados de especificidad. Los símbolos de las cantidades físicas deberían ser impresos en tipo itálico (inclinada).

Los símbolos de cantidades vectoriales deberían ser impresos en tipo itálico remarcado.

1.5 Impresión de los subíndices y superíndices.

Los subíndices o superíndices los cuales son símbolos de cantidades físicas ó números que deben ser impresos en tipo - itálico (inclinado) y todos los demás en tipo romano (recto).

1.6 Productos y cocientes de propiedades físicas.

Un producto de dos cantidades a y b puede ser representado en varias formas:

ab

a b

a X b

(1) Una excepción de ésta regla ha sido el hecho de ciertos números usados en el estudio de procesos de transporte (ver sección 2.9) los cuales consisten de dos letras. Cuando un símbolo aparece como un factor en un producto es recomendado que - sea separado de los otros símbolos por un espacio, por un símbolo de multiplicación o un paréntesis.

y su cociente como:

$$\frac{a}{b}$$

$$a/b$$

$$ab^{-1}$$

Estas reglas pueden ser extendidas a grupos más complejos pero más de un símbolo (/), nunca debe ser usado en una misma expresión, a menos que sean usados paréntesis para eliminar -- ambigüedad. Esto es:

$$(a/b)/c \quad \text{ó} \quad a/(b/c) \quad \text{pero nunca } a/b/c$$

I.2. NOMBRE Y SIMBOLOS RECOMENDADOS PARA CANTIDADES FISICAS Y QUIMICAS

La siguiente lista contiene los símbolos recomendados para las cantidades más importantes usadas por los Químicos.

Cuando sea posible, los símbolos usados en cantidades físicas deben ser los recomendados. En algunos casos, donde los conflictos fueron previstos, han sido recomendadas otras alternativas.

Por ejemplo, el símbolo recomendado para fuerza es P y para la presión es p ó P , pero P ó p pueden ser usadas para dos fuerzas o dos presiones; si fuerza y presión aparecen juntas, entonces, P debería ser usada únicamente como fuerza y p únicamente para la presión y necesariamente distinguiríamos entre diferentes fuerzas ó diferentes presiones por medio del uso de superíndices ó subíndices ó con otros signos modificados.

Cuando las recomendaciones anteriores son insuficientes ó donde surge una necesidad por otras razones, el autor es, por supuesto, libre de escoger un símbolo ad hoc. Cualquier símbolo ad hoc deberá ser particular y cuidadosamente definido.

En la siguiente lista, donde dos ó más símbolos se indican por una cantidad dada y separados unicamente por comas ---

(sin paréntesis), son basicamente iguales. Símbolos que se encuentran separados con comas, pero con paréntesis, son símbolos reservados.

Las descripciones dadas después del nombre de la cantidad física son simplemente por identificación de la cantidad y no pretenden ser definiciones completas.

2.1 Espacio, tiempo y cantidades relacionadas.

2.1.01	longitud	l
2.1.02	altura	h
2.1.03	radio	r
2.1.04	diámetro	d
2.1.05	longitud de onda	λ
2.1.06	número de onda:	$\sigma, \bar{\nu}$
2.1.07	ángulo planar	$\alpha, \beta, \gamma, \theta, \phi$
2.1.08	área	A, S, A_s
2.1.09	volumen	V
2.1.10	tiempo	t
2.1.11	frecuencia	ν, f
2.1.12	frecuencia circular:	ω
2.1.13	período	T
2.1.14	intervalo de tiempo	τ
2.1.15	velocidad	v, u, w, c
2.1.16	velocidad angular: d/d	ω
2.1.17	aceleración	a

2.2 Mecánica y cantidades relacionadas.

2.2.01	masa	m
2.2.02	volumen específico	v
2.2.03	densidad	ρ
2.2.04	densidad relativa	d
2.2.05	momento de inercia	I
2.2.06	momentum	P
2.2.07	fuerza	F
2.2.08	peso	$G, (W)$
2.2.09	momento de fuerza	M
2.2.10	momento angular	L
2.2.11	trabajo	w, W
2.2.12	energía	E
2.2.13	energía potencial	E_p, V, Φ
2.2.14	energía cinética	E_k, T, K
2.2.15	presión	$p, (P)$
2.2.16	modulo de elasticidad	E
2.2.17	compresibilidad	κ
2.2.18	compresión	K
2.2.19	velocidad del sonido	c
2.2.20	viscosidad	$\eta, (\mu)$
2.2.21	fluidización	ϕ
2.2.22	tensión superficial	γ, σ
2.2.23	ángulo de contacto	θ
2.2.24	coeficiente de difusión	D
2.2.25	coeficiente de transporte de masa	k_d

2.3 Molecular y cantidades relacionadas.

2.3.01	masa molecular relativa	M_r
2.3.02	masa molar	M
2.3.03	constante de Avogadro	L, N_A
2.3.04	número de moléculas	N
2.3.05	cantidad de sustancia	$n, (\nu)$
2.3.06	fracción mol de la sust. B	x_B, y_B
2.3.07	fracción masa de la sust. B	w_B
2.3.08	fracción volumen de la sust. B	ϕ_B
2.3.09	concentración de la sust. B	$c_B, [B]$
2.3.10	diámetro de colisión de la molécula	d, σ
2.3.11	número de colisiones	Z
2.3.12	temperatura característica.	θ

2.4 Termodinámica y cantidades relacionadas.

2.4.01	temperatura termodinámica	T
2.4.02	temperatura Celsius	t, θ
2.4.03	constante de los gases	R
2.4.04	constante de Boltzmann	k
2.4.05	calor	q, Q
2.4.06	trabajo	w, W
2.4.07	energía interna	$U, (E)$
2.4.08	entalpía : $U + pV$	H
2.4.09	entropía	S
2.4.10	energía de Helmholtz : $U - TS$	A
2.4.11	energía de Gibbs : $H - TS$	G

2.4.12	función Planck	Y
2.4.13	factor de compresión	Z
2.4.14	capacidad calorífica	C
2.4.15	capacidad calorífica específica	c
2.4.16	relación C_p/C_v	$\gamma, (\kappa)$
2.4.17	conductividad térmica	λ, k
2.4.18	compresibilidad isotérmica	κ
2.4.19	potencial químico de la sust. B	μ_B
2.4.20	actividad absoluta de la sust. B	λ_B
2.4.21	fugacidad	f, \bar{P}
2.4.22	presión osmótica	Π
2.4.23	coeficiente de actividad	f
2.4.24	coeficiente osmótico	ϕ

2.5 Reacciones químicas.

2.5.01	coeficiente estequiométrico de la sust. B	ν_B
2.5.02	ecuación gral. de una reacción química	$0 = \sum_B \nu_B B$
2.5.03	constante de velocidad	k
2.5.04	afinidad de una reacción	$A, (\mathcal{A})$
2.5.05	constante de equilibrio	K
2.5.06	grado de disociación	α

2.6 Electricidad y magnetismo.

2.6.01	carga elemental	e
2.6.02	cantidad de electricidad	Q

2.6.03	densidad de carga	ρ
2.6.04	corriente eléctrica	I
2.6.05	densidad de corriente eléctrica	j
2.6.06	potencial eléctrico	V, ϕ
2.6.07	diferencia de potencial eléctrico	$U, \Delta V, \Delta \phi$
2.6.08	capacitancia	C
2.6.09	permitividad	ϵ
2.6.10	permitividad relativa	ϵ_r
2.6.11	susceptibilidad eléctrica	χ_e
2.6.12	momento dipolar eléctrico	P, P_e
2.6.13	flux magnético	Φ
2.6.14	inducción magnética	B
2.6.15	permeabilidad	μ
2.6.16	magnetización	M
2.6.17	susceptibilidad magnética	$\chi, (\chi_m)$
2.6.18	resistencia	R
2.6.19	resistividad (formalmente llamada resistencia específica)	ρ
2.6.20	conductividad (formalmente llamada conductancia específica)	$\kappa, (\sigma)$
2.6.21	inductancia	L
2.6.22	reactancia	X
2.6.23	impedancia	Z
2.6.24	admitancia	Y
2.6.25	conductancia	G
2.6.26	susceptancia	B

2.7 Electroquímica.

2.7.01	Constante de Faraday	F
2.7.02	número de carga de un ión B	z_B
2.7.03	fuerza electromotriz	E, E_{MF}
2.7.04	movilidad eléctrica	u, μ
2.7.05	conductividad electrolítica	$\kappa, (\sigma)$
2.7.06	conductividad molar de un electrolito	Λ, λ
2.7.07	número de transporte	t
2.7.08	sobrepotencial	η
2.7.09	densidad de corriente	j_0
2.7.10	coef. de transp. electroquímico	α
2.7.11	potencial electrocinético	i

2.8 Luz y radiación electromagnética.

2.8.01	constante de Planck	h
2.8.02	energía radiante	ρ
2.8.03	radiancia	L
2.8.04	reflectancia	ρ, R
2.8.05	absorptancia	a
2.8.06	transmitancia	τ
2.8.07	coeficiente de absorción	a, K
2.8.08	velocidad de la luz en el vacío	c
2.8.09	índice de refracción	n
2.8.10	rotación óptica de ángulo	α
2.8.11	refracción molar	R_m

2.9 Propiedades de transporte.

2.9.01	flux	J_x, J
2.9.02	número de Reynolds : $\rho v l / \eta$	Re
2.9.03	número de Euler : $\Delta p / \rho v^2$	Eu
2.9.04	número de Froude : $v / (\gamma g)^{1/2}$	Fr
2.9.05	número de Grashof : $\gamma g a \Delta \theta \rho^2 / \eta^2$	Gr
2.9.06	número de Weber : $\rho v^2 l / \gamma$	We
2.9.07	número de Mach : v / c	Ma
2.9.08	número de Knudsen : λ / l	Kn
2.9.09	número de Strouhal : $l f / v$	St
2.9.10	número de Fourier : $a \Delta t / l^2$	Fo
2.9.11	número de Rayleigh : $\gamma g a \Delta \theta \rho / \eta a$	Ra
2.9.12	número de Peclet : $v l / a$	Pe
2.9.13	número de Nusselt : $h l / k$	Nu
2.9.14	número de Fourier para transferencia de masa : $D t / l^2$	Fo^*
2.9.15	número de Peclet para transferencia de masa : $v l / D$	Pe^*
2.9.16	número de Prandtl : $\eta / \rho a$	Pr
2.9.17	número de Schmidt : $\eta / \rho D$	Sc
2.9.18	número de Lewis : a / D	Le
2.9.19	número de Alfvén : $v (\rho \mu)^{1/2} / B$	Al

2.10 Símbolos para casos particulares de cantidades físicas.

Es mucho más difícil hacer recomendaciones detalladas sobre símbolos de cantidades físicas en casos particulares que en casos generales. La razón es la incompatibilidad entre la necesidad de detallar números especificados y la necesidad de mantener la impresión razonablemente simple. Entre las cosas más incómodas de imprimir están los superíndices y los superíndices de los superíndices. Por ejemplo:



$$\Delta H_{25^\circ\text{C}}$$

$$(\rho V)_{0^\circ\text{C}}^{\rho=0}$$

El problema se reduce si se reconoce que dos diferentes tipos de notación son requeridos para dos diferentes propósitos. En la formulación de las relaciones fundamentales generales el requerimiento más importante es una notación que sea fácil de recordar. En aplicaciones de casos particulares, en valores numéricos de cocientes, y en tabulación, el requerimiento más importante es eliminar completamente cualquier posible ambigüedad siempre a costa de una notación elaborada.

El beneficio de una notación dual es ya aceptada en el caso de la concentración. La notación recomendada para la formulación de la constante de equilibrio K de la reacción general:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

es

$$K = \prod_B (c_B)^{\nu_B}$$

pero cuando partimos de un ejemplo particular es mucho mejor el uso de una notación como la siguiente:



$$\frac{[\text{HOBr}] [\text{H}^+] [\text{Br}^-]}{[\text{Br}_2]} = K$$

$$K_{(25^\circ\text{C})} = 6 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Los principios de la notación dual son aceptados, su adaptabilidad y utilidad se empieza a manifestar en todos los campos de la fisicoquímica. Esto se ejemplifica a continuación.

La relación general entre la conductividad molar de un electrolito y las conductividades molares de dos iones son escritos más simple y más claramente como:

$$\Lambda = \lambda^+ + \lambda^-$$

pero cuando éste viene dando valores en casos particulares, es mucho más apropiada esta notación:

$$\lambda \left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} \right) = 53.06 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{ a } 25^\circ \text{C}$$

$$\lambda \left(\text{Cl}^- \right) = 76.35 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{ a } 25^\circ \text{C}$$

$$\Lambda \left(\frac{1}{2} \text{MgCl}_2 \right) = 129.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{ a } 25^\circ \text{C}$$

$$\Lambda \left(\text{MgCl}_2 \right) = 258.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{ a } 25^\circ \text{C}$$

La relación general entre los volúmenes molares parciales de los dos componentes A y B de una mezcla binaria se escriben como:

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0 \quad (T, p \text{ const.})$$

pero cuando se tiene un valor especificado, se da una notación completamente diferente para cada uno, como:

$$V(\text{K}_2\text{SO}_4, 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ en H}_2\text{O a } 25^\circ \text{C}) = 48 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$$

Cada tipo de notación es apropiada a su propósito.

2.11 Recomendaciones para superíndices.

Son recomendados los siguientes superíndices.

- o ó * sustancias puras
- ∞ dilución infinita
- id ideal
- o ó ° estándar
- ‡ complejo activado, estado de transición.

I.3. UNIDADES Y SIMBOLOS.

3.1 Impresión de los símbolos para unidades.

El símbolo para una unidad debe ser impreso en tipo romano, y no se ve afectado en el plural, no debe ser seguido por un punto excepto cuando este ocurre al final de una oración -- en un texto. Ejemplo:

5 cm pero no 5 cms, 5 cm. ó 5 cms.

El símbolo para una unidad derivada de un nombre propio deberá empezar con letra mayúscula. Ejemplo:

J para joule

Hz para hertz

3.2 Impresión de prefijos.

Los símbolos de prefijos para unidades deben ser impresos en tipo romano sin espacio entre el prefijo y la unidad. Ejemplo:

ns pero no n s para 10^{-9} s

3.3 Combinación de prefijos y símbolos.

Una combinación de prefijos y símbolos para una unidad es vista como un simple símbolo el cual puede ser elevado a una potencia sin el uso de paréntesis. Ejemplo:

cm²

μ s⁻¹

3.4 Multiplicación y división de unidades.

Un producto de dos unidades puede ser representado por -- cualquiera de estas formas:

N m ó N.m ó NXm

La representación Nm no es recomendada.

Un cociente de dos unidades puede ser representado como:

$\frac{m}{s}$ ó m/s ó ms⁻¹

ó en cualquiera de los otros casos escritos en productos de -- m y s⁻¹.

Estas reglas pueden ser extendidas a grupos más complejos pero más de un símbolo (/) nunca deberá ser usado en una expresión a menos que sea usado para eliminar ambigüedad. Ejemplo:

$JK^{-1}mol^{-1}$ ó J/(K mol) pero nunca J/K/mol

3.5 El sistema internacional de unidades.

El nombre International System of Units ha sido adoptado por la Conférence Générale des Poids et Mesures para el sistema de unidades basado sobre un selecto campo independiente dimensionalmente de SI Unidades Base.

Las unidades Base SI son el metro, el kilogramo, segundo, amperere, Kelvin, candela, y mole. En el Sistema Internacional de Unidades SI hay una y unicamente una unidad SI para cada cantidad física. Esta es la unidad base SI apropiada ó la unidad derivada SI apropiada, formada por multiplicación y/ó división de dos ó más unidades Base SI. A algunas unidades derivadas SI se les han dado nombres especiales y símbolos. Hay también dos unidades suplementarias SI, para las cuales no esta decidido - si hay unidades Base SI ó unidades derivadas SI (ver sección - 3.8).

3.6 Definiciones de las Unidades Base SI.

metro: El metro es la longitud igual a 1 650 763.73 longitudes de onda en el vacío de una radiación correspondiente a la transición entre los niveles $2p_{10}$ y $5d_5$ del átomo de kriptón-86.

kilogramo: El kilogramo es la unidad de masa, es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo.

segundo: El segundo es la duración de 9 192 631 770 períodos - de radiación correspondientes a la transición entre los dos niveles hiperfinos del gran estado del átomo Cesio-133.

ampere: El ampere es la corriente constante, la cual, si mantenemos en dos conductores rectos paralelos de infinita longitud de insignificante sección transversal y separados un metro entre sí en el vacío producirá entre estos dos conductores una -

fuerza igual a 2×10^7 newton por metro de longitud.

Kelvin: El Kelvin, es la unidad termodinámica de la temperatura, es la fracción $1/273.16$ de la temperatura termodinámica del triple punto del agua ⁽¹⁾.

Candela: La candela es la intensidad luminosa en la dirección perpendicular, de una superficie de $1/600\ 000$ metros cuadrados de un cuerpo negro a la temperatura de congelación del platino, bajo una presión de $101\ 325$ newton por metro cuadrado.

Mole: La mole es la cantidad de sustancia que tiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kilogramos de carbón-12.

Cuando la mole es usada, las entidades elementales deben ser usadas y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, - otras partículas ó grupos especificados de cada partícula.

Algunos ejemplos del uso de la mole:

1 mole de HgCl tiene una masa de 236.04 gramos.

1 mole de Hg_2Cl_2 tiene una masa de 472.08 gramos.

1 mole de Hg_2^{2+} tiene una masa de 401.18 gramos y un cambio de -

(1) En octubre de 1967 la 30^o Conférence Générales de Poids et Mesures recomendó que el Kelvin, símbolo K , fuera usado para - temperatura termodinámica e intervalo de temperatura termodinámica y que los símbolos de unidades $^{\circ}K$ y grado se eliminaran.

192.97 kilocoulombs.

1 mole de $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ tiene una masa de 20.04 gramos y un cambio de 96.49 Kilocoulombs.

1 mole de e^{-} tiene una masa de 548.60 microgramos, un cambio de -96.49 Kilocoulombs y contiene 6.02×10^{23} electrones.

3.7 Nombres y símbolos de Unidades Base SI.

cantidad física	nombre de la unidad	símbolo de la unidad SI
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
corriente eléctrica	ampere	A
temperatura termodinámica	Kelvin	K
cantidad de sustancia	mole	mol
intensidad luminosa	candela	cd

3.8 Nombres y símbolos de Unidades suplementarias SI.

cantidad física	nombre de la unidad	símbolo de la unidad SI
angulo planar	radian	rad

3.9 Nombres especiales y símbolos para ciertas unidades derivadas SI.

cantidad física	nombre	símbolo	definición	unidad SI
fuerza	newton	N	$m \text{ kg } s^{-2}$	
presión	pascal	Pa	$m^{-1} \text{ kg } s^{-2}$ (=N m ⁻²)	
energía	joule	J	$m^2 \text{ kg } s^{-2}$	
carga eléctrica	coulomb	C	s A	
diferencia de potencial eléctrico	volt	V	$m^2 \text{ kg } s^{-3} A^{-1}$	
resistencia eléctrica	ohm	Ω	$m^2 \text{ kg } s^{-3} A^2$	
conductancia eléctrica	siemens	S	$m^2 \text{ kg}^{-1} s^3 A^2$	
capacitancia eléctrica	farad	F	$m^{-2} \text{ kg}^{-1} s^4 A^2$	
flux magnético	weber	Wb	$m^2 \text{ kg } s^{-2} A^{-1}$	
inductancia	henry	H	$m^2 \text{ kg } s^{-2} A^{-2}$	
flux luminoso	lumen	lm	cd sr	
frecuencia	hertz	Hz	s ⁻¹	

3.10 Unidades derivadas SI y símbolos-unidad para otras cantidades.

cantidad física	Unidad SI	Símbolo para la unidad SI.
area	metro cuadrado	m ²
volumen	metro cúbico	m ³

densidad	kilogramo por m ³	kg m ⁻³
velocidad	metro por segundo	m s ⁻¹
velocidad angular	radian por segundo	rad s ⁻¹
aceleración	metro por segundo cuad.	m s ⁻²
coeficiente de difu sión	metro cuadrado por se- gundo	m ² s ⁻¹
concentración	mol por metro cúbico	mol m ⁻³

3.11 Prefijos SI.

fracción	prefijo	símbolo	multiplo	prefijo	símbolo
10 ⁻¹	deci	d	10	deca	da
10 ⁻²	centi	c	10 ²	hecto	h
10 ⁻³	mili	m	10 ³	kilo	k
10 ⁻⁶	micro	μ	10 ⁶	mega	M
10 ⁻⁹	nano	n	10 ⁹	giga	G
10 ⁻¹²	pico	p	10 ¹²	tera	T
10 ⁻¹⁵	femto	f	10 ¹⁵	peta	P
10 ⁻¹⁸	ato	a	10 ¹⁸	exa	E

3.12 Los grados Celsius.

cantidad física	nombre	símbolo	definición de la unidad
temperatura cel sius.	grados celsius	°C	°C = K

La temperatura Celsius t , esta definida por $t = T - T_0$
donde $T_0 = 273.15$ K.

3.13 Fracciones decimales y multiples de Unidades SI con nombres especiales.

cantidad física	nombre de la unidad	símbolo de la unidad	definición
longitud	angström	A	10^{-10} m
sección transversal	barn	b	10^{-28} m ²
volumen	litro	l, L	10^{-3} m ³
masa	tonelada	t	10^3 kg
presión	bar	bar	10^5 Pa

3.14 Otras unidades definidas en términos de las unidades SI.

nombre de la unidad	símbolo	definición
minuto	min	60 seg
hora	h	3600 s
día	d	(86 400 s)
grado	°	($\pi/180$) rad
minuto	'	($\pi/10\ 800$) rad
segundo	"	($\pi/648\ 000$) rad

1.4. SIMBOLOS PARA ELEMENTOS QUIMICOS, NUCLEOIDES Y PARTICULAS

4.1 DEFINICIONES.

Un nucleoide es una especie de átomo del cual cada átomo tiene número atómico idéntico (número protónico) y el mismo número de masa (número nucleónico). Diferentes nucleoides tienen el mismo valor de número atómico y son llamados isótopos ó nucleoides esotópicos. Diferentes nucleoides tienen el mismo número de masa y son llamados isóbaros ó nucleoides isobáricos.

4.2 Elementos y nucleoides.

Los símbolos para los elementos químicos deben ser escritos en tipo romano. El símbolo no es seguido por un punto — excepto cuando va al final de una oración en un texto. Ejemplo:

Ca B H He

El nucleoide puede ser especificado por numerosas asignaturas. El número de masa debe ser colocado a la izquierda de — la posición del superíndice; el número atómico, se coloca a la derecha. El cambio iónico ó estado de excitación, ó número de oxidación puede ser indicado a la derecha en el espacio del — superíndice. Ejemplos:

número de masa: $^{14}\text{N}_2$, $^{35}\text{Cl}^-$

Cambio iónico: Cl^- , Ca^{2+} , PO_4^{3-}

Estado de excitación electrónico: He^* , NO^*

Número de oxidación: Pb^{II} ₂

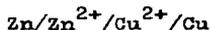
4.3 Partículas.

neutron	n	helion	h
proton	p	electron	e
deutron	d	foton	γ
triton	t	α -partícula	α

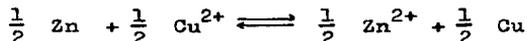
I. 5 CONVENCIONES CONCERNIENTES A LOS SIGNOS DE LOS DIFERENTES POTENCIALES DE ELECTRODO, FUERZA ELECTROMOTRIZ Y POTENCIALES DE ELECTRODO⁽¹⁾.

5.1 La diferencia del potencial eléctrico de una celda galvánica.

La celda debe ser representada por un diagrama como el siguiente:



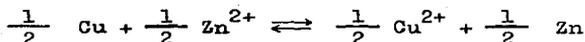
la diferencia de potencial eléctrico ΔV es igual en signo y magnitud al potencial eléctrico de un conductor metálico. Cuando tenemos la reacción de la celda escrita como:



esto implica un diagrama como el presentado anteriormente, tal que esta reacción toma lugar cuando el flujo de electrones -- fluye a través de la celda de izquierda a derecha. Si esta es la dirección de la corriente cuando la celda esta en corto-circuito, como lo es en el presente ejemplo (a menos que la relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ sea extremadamente pequeño), la diferencia de potencial eléctrico será positivo.

(1) Las convenciones dadas aquí estan de acuerdo con la "Convención de Estocolmo" de 1953.

Sin embargo, la reacción se escribe como:



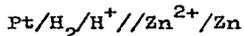
esto implica el diagrama:



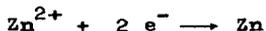
y la diferencia de potencial eléctrico de la celda también especificada será negativo (a menos que la relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ sea extremadamente pequeña).

El valor limitado de la diferencia de potencial eléctrico de corriente cero a través de la celda es llamado fuerza electromotriz y se denota por E_{MF} ó E .

5.2 El también llamado potencial de electrodo de un electrodo (media celda) es definido como la fuerza electromotriz de una celda en la cual el electrodo de la izquierda es un electrodo de hidrógeno estándar y el de la derecha es el electrodo en cuestión. Por ejemplo, para el electrodo de Zn (escrito como Zn^{2+}/Zn) la celda en cuestión es:



La reacción a que da lugar el electrodo de Zn es:

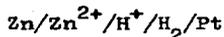


La última es una abreviación de la reacción en la celda mencionada.

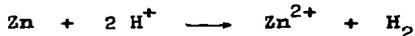


En el estado estandar la fuerza electromotriz de esta celda tiene un signo negativo y un valor de -0.763 V. El potencial de electrodo estandar del electrodo de Zn es entonces -0.763 .

El símbolo Zn/Zn^{2+} , por otra parte, implica la celda:



En la cual la reacción es:



La fuerza electromotriz de esta celda no debería ser llamada un potencial de electrodo.

I.6 VALORES DE ALGUNAS CONSTANTES FUNDAMENTALES.

La Asamblea General de Estocolmo y el Comité de Datos de Ciencia y Tecnología (CODATA) recomendaron una revisión de valores consistentes en las constantes fundamentales de uso internacional. Por conveniencia, las constantes seleccionadas más usadas por los Químicos son enlistadas aquí, incluyendo varias constantes definidas y derivadas no mencionadas en el reporte CODATA.

Cantidad	Símbolo y equivalencia	Valor
Carga elemental	e	$1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck	h	$6.626176 \times 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}$
Constante de Avogadro	L	$6.02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masa del electron	m_e	$9.109534 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masa del proton	m_p	$1.6726485 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masa del neutron	m_n	$1.6749543 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Faraday	F	$9.648456 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de los gases	R	$8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = R/L$	$1.380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

CAPITULO II

LEYES DE FARADAY

II.01. Una corriente de 2.3 A pasa por una solución de CuCl_2 durante 30 min. Calcular la cantidad de electrolito que se descompone.

El peso molecular del CuCl_2 es 133.846 g/mol

El número de equivalentes es

$$\# \text{ eq} = \frac{\text{PM}}{z} = \frac{133.846 \text{ g/mol}}{2}$$

$$\# \text{ eq} = 66.923$$

entonces,

$$m_{\text{CuCl}_2} = I \times t \times \frac{\text{PM}_{\text{CuCl}_2}}{z F}$$

$$m_{\text{CuCl}_2} = 2.3 \text{ A} \times 30 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{66.923 \text{ g/mol}}{96484 \text{ C/mol}}$$

$$m_{\text{CuCl}_2} = 2.871504 \text{ g}$$

II.02. Una corriente eléctrica de 2000 A fluye a través de una solución de Cu^{2+} . ¿ Cuántos kg de Cu podrán obtenerse en 24 horas?

SOLUCION:

$$PM_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g/mol}$$

$$t = 24 \text{ h} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 86400 \text{ s}$$

$$m_{\text{Cu}} = I \times t \times \frac{PM_{\text{Cu}}}{z F}$$

$$m_{\text{Cu}} = 2000 \text{ A} \times 86400 \text{ s} \times \frac{63.54 \text{ g/mol}}{2 \times 96484 \text{ C/mol}}$$

$$m_{\text{Cu}} = 56885.76 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}} = 56.88576 \text{ kg}$$

II.03 Si a través de una solución de CuSO_4 y electrodos de Cu circula una corriente de 0.500 A durante 55 minutos. — ¿Cuánto Cu se deposita en el cátodo y cuánto desaparece en el ánodo?

SOLUCION:

$$PM_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g/mol}$$

$$t = 55 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 3300 \text{ s}$$

$$m_{\text{Cu}} = I \times t \times \frac{PM_{\text{Cu}}}{z}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.500 \text{ A} \times 3300 \text{ s} \times \frac{63.54 \text{ g/mol}}{2 \times 96484 \text{ C/mol}}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.54318 \text{ g}$$

II.04 Un coulombímetro de Ag esta conectado en serie con una celda para electrólisis de agua. Se deposita 1 g de Ag en el cátodo del coulombímetro. ¿Cuántos gramos de O₂ y de H₂ se desprenderán durante la electrólisis?

SOLUCION:

$$PM_{Ag} = 107.87 \text{ g/mol}$$

$$m = I \times t \times \frac{PM_{Ag}}{z \times F}$$

$$I \times t = 1 \text{ g} \times \frac{96484 \text{ C mol}^{-1} \times 1}{107.87 \text{ g/mol}} = 894.447 \text{ C}$$

$$m_{H_2} = 894.447 \text{ C} \times \frac{2 \text{ g/mol}}{2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$m_{H_2} = 0.0092128 \text{ g}$$

$$m_{O_2} = 894.447 \text{ C} \times \frac{32 \text{ g/mol}}{2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$m_{O_2} = 0.1459 \text{ g}$$

II.05 Se electroliza una solución de ácido sulfúrico usando una corriente de 0.10 A durante tres horas. ¿ Cuántos cm^3 de hidrógeno y oxígeno se producen a temperatura y presión estándar?

SOLUCION:

$$t = 3 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 10800 \text{ s}$$

$$Q = I \times t = 0.1 \text{ A} \times 10800 \text{ s} = 1080 \text{ C}$$

el número de equivalentes producidos es:

$$\frac{1080 \cancel{\text{C}}}{96484 \cancel{\text{C}}/\text{eq}} = 0.01119 \text{ eq}$$

Como un equivalente de H_2 pesa 1 g que equivale a 1/2 mol, y un equivalente de oxígeno (O_2) pesa 8 g que equivalen a 1/4 de mol, tendremos que un equivalente de ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) equivale a 3/4 de mol, por lo tanto, el número de moles producidos es:

$$\frac{3}{4} \frac{\text{mol}}{\text{eq}} \times 0.01119 \text{ eq} = 8.3925 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

y como el volumen se mide a condiciones estándar, tendremos:

$$8.3925 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 22400 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} = 187.99 \text{ ml}$$

II.06. En una electrólisis de una solución que contiene complejos cianurados de cobre (cuproso), níquel y zinc se obtuvo un depósito de 0.175 gramos constituidos por 72.8% en peso de Cu; 4.3% de Ni y 22.9% de Zn. Suponiendo que no existe evolución de H_2 . ¿Cuántos coulombios pasaron por la solución?

SOLUCION:

$$\text{Depósito } 0.175 \text{ g} \quad \left\{ \begin{array}{l} 72.8 \% \text{ Cu en peso} \\ 4.3 \% \text{ Ni en peso} \\ 22.9 \% \text{ Zn en peso} \end{array} \right.$$

$$PM_{Cu} = 63.54 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Ni} = 58.69 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Zn} = 65.37 \text{ g/mol}$$

$$m_{Cu} = 0.175 \times 0.728 = 0.1274 \text{ g}$$

$$m_{Ni} = 0.175 \times 0.043 = 0.007525 \text{ g}$$

$$m_{Zn} = 0.175 \times 0.229 = 0.0400 \text{ g}$$

Teniendo en cuenta que:

$$Q = I \times t$$

y

$$m = I \times t \times \frac{PM}{z F}$$

Obtenemos:

$$Q = \frac{mz F}{PM}$$

Sustituyendo valores:

$$Q_{Cu} = \frac{0.1274 \cancel{g} \times 2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}}{63.54 \cancel{g/mol}} = 386.90 \text{ C}$$

$$Q_{Ni} = \frac{0.007525 \cancel{g} \times 2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}}{58.69 \cancel{g/mol}} = 24.74 \text{ C}$$

$$Q_{Zn} = \frac{0.0400 \cancel{g} \times 2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}}{65.37 \cancel{g/mol}} = 118.07 \text{ C}$$

Por lo tanto,

$$Q_{Total} = \sum_i Q_i$$

$$Q_{Total} = 386.90 \text{ C} + 24.74 \text{ C} + 118.07 \text{ C}$$

$$Q_{Total} = 529.71 \text{ C}$$

II.07. En la calibración de un amperímetro se conectan en serie un coulombímetro de H_2 y otro de Ag en el circuito. Después de pasar corriente, se recogieron 95.0 ml de H_2 en una bureta de gas en una hora ($T = 19^\circ C$, $p = 744$ mm Hg). En el mismo tiempo se depositaron 0.845 g de Ag en el coulombímetro de Ag. Calcular la intensidad de corriente.

$$p = 744 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm-Hg}} = 0.978 \text{ atm}$$

$$V = 95.0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 95 \times 10^{-3} \text{ l}$$

$$T = 19^\circ C + 273.15 \text{ K} = 292.15 \text{ K}$$

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0.978 \text{ atm} \times 95 \times 10^{-3} \cancel{\text{l}}}{0.081 \frac{\text{atm} \cdot \cancel{\text{l}}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 292.15 \text{ K}} = 3.92 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\gg H_2 = 3.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 \text{ g/mol}$$

$$\gg H_2 = 7.84 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\gg = I \times t \times \frac{PM}{z F}$$

despejando I tenemos

$$I = \frac{m F z}{t PM}$$

$$I = \frac{7.84 \times 10^{-3} \cancel{\text{g}} \times 96484 \text{ C mol}^{-1} \times 2}{3600 \text{ s} \times 2 \cancel{\text{g/mol}}} = 0.209 \text{ A}$$

para la Ag, tenemos:

$$I = \frac{0.845 \cancel{\text{g}} \times 96484 \text{ C mol}^{-1} \times 1}{3600 \text{ s} \times 107.8 \cancel{\text{g/mol}}} = 0.202 \text{ A}$$

II.08. Se puede depositar níquel sobre una pieza metálica en una celda electrolítica compuesta de la siguiente manera:

Un cátodo de Fe

Un ánodo de metal monel (Ni, Cu, Fe)

Baño electrolítico de NiSO_4 y NiCl_2 a $\text{pH}=3$

Para obtener un buen depósito la experiencia aconseja $j = 25 \text{ mA/cm}^2$. ¿Cuál será el tiempo de electrólisis para obtener un depósito de 2μ sobre la pieza sabiendo que su área es de 4 cm^2 ?

SOLUCION:

$$\rho_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3 \qquad \text{PM}_{\text{Ni}} = 58.7 \text{ g/mol}$$

$$j = 25 \text{ mA/cm}^2$$

$$I = 25 \times 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times 4 \text{ cm}^2 = 0.1 \text{ A}$$

$$m_{\text{Ni}} = \rho_{\text{Ni}} \times V = 8.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 4 \text{ cm}^2 \times 2 \mu \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$m_{\text{Ni}} = 0.00712 \text{ g}$$

$$I \times t = \frac{m \times F}{\frac{\text{PM}}{z}}$$

despejando a t tenemos

$$t = \frac{m \times F \times X \times z}{I \times PM}$$

sustituyendo valores

$$t = \frac{0.00712 \cancel{g} \times 96484 \text{ C mol}^{-1} \times 2}{0.1 \text{ A} \times 58.7 \cancel{g/mol}}$$

$$t = 234 \text{ s}$$

$$t = 234 \cancel{s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \cancel{s}} = 3.9 \text{ min}$$

II.09. Se conecta en serie un amperímetro y un coulombímetro - de Cu en un circuito eléctrico a través del cual fluye una corriente constante. El amperímetro indica 0.55 A. Si se depositan 0.635 g de Cu en una hora. ¿Que error porcentual esta involucrado en la lectura?

SOLUCION:

$$m_{\text{Cu}} = I \times t \times \frac{PM}{z \times F}$$

despejando a la intensidad tenemos:

$$I = \frac{m_{\text{Cu}} \times z \times F}{t \times PM_{\text{Cu}}}$$

$$t = 1 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 3600 \text{ s}$$

$$I = \frac{0.635 \text{ g} \times 2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}}{3600 \text{ s} \times 63.5 \text{ g/mol}} = 0.5268 \text{ A}$$

$$\text{Error } \% = \frac{I_t - I_i}{I_t} = \frac{0.55 \text{ A} - 0.5268 \text{ A}}{0.55 \text{ A}} = 0.04218$$

$$\text{Error } \% = 4.218$$

donde : I_i = intensidad de corriente que fluye a través del circuito.

I_t = intensidad de corriente marcada en el amperímetro.

II.10. Los 140 litros de solución obtenidos en una celda que opera durante una hora con una corriente de 1250 A contiene 116.5 g de NaOH por litro. Determinar la eficiencia de corriente a la cual la celda está operando.

SOLUCION:

La masa de NaOH que tenemos es de

$$m = 116.5 \frac{\text{g}}{\text{l}} \times 140 \text{ l} = 16310 \text{ g}$$

$$t = 1 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 3600 \text{ s}$$

$$m = I \times \eta \times t \times \frac{\text{PM}_{\text{NaOH}}}{z \times F}$$

despejando a la eficiencia, tenemos:

$$\eta = \frac{m \times F \times z}{I \times t \times \text{PM}} = \frac{16310 \text{ g} \times 96484 \text{ C mol}^{-1}}{1250 \text{ A} \times 3600 \text{ s} \times 39.98 \text{ g/mol}}$$

$$\eta = 0.8742$$

- II.11. Se emplea una corriente de 18 A para realizar un niquelado en un baño de ácido sulfúrico (H_2SO_4). En el cátodo se deposita Ni y se desprende H_2 , con una eficiencia de corriente con respecto a la formación de níquel del 60%.
- ¿Cuántos gramos de Ni se depositan por hora en el cátodo?
 - ¿Cuál es el espesor del niquelado si el cátodo consiste en una hoja de metal cuadrada de 4.0 cm de lado - expuesta por ambas caras?
 - Que volumen de H_2 a PTN se desprende por hora?

SOLUCION:

$$\rho_{Ni} = 8.9 \text{ g/cm}^3$$

$$PM_{Ni} = 58.7 \text{ g/mol}$$

$$t = 1 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 3600 \text{ s}$$

La intensidad efectiva es: (I_{ef})

$$I_{ef} = ef \times I$$

$$I_{ef} = 0.6 \times 18 \text{ A} = 10.8 \text{ A}$$

a) La masa del Ni es:

$$m_{Ni} = I_{ef} \times t \times \frac{PM_{Ni}}{z \times F}$$

sustituyendo valores:

$$m_{Ni} = \frac{10.8 \text{ A} \times 3600 \text{ s} \times 58.7 \text{ g/mol}}{2 \times 96484 \text{ C/mol}^{-1}}$$

$$m_{Ni} = 11.82 \text{ g}$$

b) El espesor del niquelado es el siguiente:

$$V_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni}} = \frac{11.82 \text{ g}}{8.9 \text{ g/cm}^3} = 1.328 \text{ cm}^3$$

$$\text{área expuesta: } 2 \times 4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} = 32 \text{ cm}^2$$

$$\text{espesor} = \frac{1.328 \text{ cm}^3}{32 \text{ cm}^2} = 4.15 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

$$\text{espesor} = 0.415 \text{ mm}$$

c)

$$I_{ef} = 18 \text{ A} \times 0.4 = 7.2 \text{ A}$$

$$m_{H_2} = I_{ef} \times t \times \frac{PM_H}{z \times F}$$

$$m_{H_2} = \frac{7.2 \text{ A} \times 3600 \text{ s} \times 2 \text{ g/mol}}{2 \times 96484 \text{ C/mol}^{-1}}$$

$$H_2 = 0.2642 \text{ g}$$

el número de moles es:

$$n = \frac{0.2642 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 0.1321 \text{ mol}$$

$$pV = nRT$$

despejando el volumen, tenemos:

$$V = n \frac{RT}{p} = \frac{0.1321 \text{ mol} \times 0.081 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \times 273.15 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$$V = 2.92 \text{ l}$$

II.12. Durante la realización de un niquelado en un baño de H_2SO_4 circulan 15 A durante una hora. En el cátodo, cuya forma es la de una esfera de metal de $r = 1.5$ cm, se desprende H_2 y se deposita Ni, siendo la eficiencia faradaica de la deposición de Ni de 60%. ¿Cuál es el espesor del niquelado?

SOLUCION:

$$\rho_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3 \qquad \text{PM}_{\text{Ni}} = 58.7 \text{ g/mol}$$

$$t = 1 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 3600 \text{ s}$$

la intensidad efectiva es: (J_{ef})

$$I_{\text{ef}} = \text{ef} \times I = 0.60 \times 15 \text{ A} = 9 \text{ A}$$

$$m = I_{\text{ef}} \times t \times \frac{\text{PM}_{\text{Ni}}}{z \times F}$$

$$m_{\text{Ni}} = 9 \text{ A} \times 3600 \text{ s} \times \frac{58.7 \text{ g/mol}}{2 \times 96484 \text{ C/mol}} = 1.0895 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{\text{Ni}} = \frac{1.0895 \text{ g}}{8.9 \text{ g/cm}^3} = 0.1224 \text{ cm}^3$$

el volumen de la esfera es:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

y considerando un espesor pequeño:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^2 \Delta r$$

despejando el espesor Δr , tenemos:

$$\Delta r = \frac{V_{Ni}}{4 \pi r^2}$$

$$r = \frac{1.0895 \text{ cm}^3}{4 \times \pi \times (1.5 \text{ cm})^2} = 0.0385 \text{ cm}$$

II.13. Un alambre metálico transporta una corriente de 1 A.
¿ Cuántos electrones pasan por un punto del alambre -
en un segundo?

SOLUCION:

La densidad de corriente esta dada por:

$$j = n v e$$

y la corriente se relaciona con j en la forma

$$I = j A$$

donde n es la densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen), v es la velocidad de cada electrón y e es su carga. Combinando estas dos ecuaciones obtenemos que:

$$I = n v e A$$

Si analizamos el factor $n v A$, vemos que es igual al número de electrones que atraviesan A en un segundo, es decir,

$$n \left[\frac{\text{n}^\circ \text{ de electrones}}{\text{cm}^3} \right] \times v \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times A \text{ cm}^2 = N \left[\frac{\text{n}^\circ \text{ de electrones}}{\text{s}} \right]$$

por lo tanto

$$I = N e$$

Despejando N obtenemos que

$$N = \frac{I}{e}$$

$$N = \frac{1 \text{ / s}}{1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C/electrones}}$$

$$= 6.24 \times 10^{18} \text{ electrones/s}$$

CAPITULO III

FENOMENOS DE TRANSPORTE IONICO

III.01. Una solución 0.01 M de KCl tiene una conductancia específica de 0.0014088 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Una celda electrolítica llenada con esta solución tiene una resistencia de --- 4.2156 Ω .

- a) ¿Cuánto vale la constante de la celda?
b) La misma celda, llena con HCl, tiene una resistencia de 1.0326 Ω . ¿Cuál es la conductancia específica de la solución de HCl?

SOLUCION

a) $\kappa = \kappa_c G$

donde: κ = conductancia específica

κ_c = constante de la celda

G = conductancia medida = $\frac{1}{R}$

$$\kappa = \kappa_c \frac{1}{R}$$

despejando a la constante de la celda

$$\kappa_c = \kappa R$$

Sustituyendo valores, tenemos:

$$k_s = 0.0014088 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 4.2156 \Omega = 5.94 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$$

b)
$$k_{\text{HCl}} = \frac{k_s}{R}$$

$$k_{\text{HCl}} = \frac{5.94 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}}{1.0326 \Omega}$$

$$k_{\text{HCl}} = 5.75 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

III.02. A una temperatura de 25°C una celda de conductividad --- con una solución de cloruro de potasio 0.01 N, tiene --- una resistencia de 1748.56Ω . En la misma celda de conductividad una solución 0.001 M de nitrato de plata tiene una resistencia de $1.88974 \times 10^4 \Omega$. Calcular la congstante de la celda y determinar la conductancia especifica de una solución 0.001 M de nitrato de plata si la --- conductancia específica de una solución de cloruro de - potasio 0.01 N a la temperatura anterior es $1.41145 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

SOLUCION:

La conductancia específica de la solución es inversamente proporcional a la resistencia

$$K = \frac{k_c}{R}$$

donde k_c es la constante de la celda. Sustituyendo valores, tenemos:

$$k_c = K R$$

$$k_c = 1.41145 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 1748.56$$

$$k_c = 2.468 \text{ cm}^{-1}$$

Para una solución 0.001 M de nitrato de plata,

$$\kappa = \frac{2.468 \text{ cm}^{-1}}{1.88974 \times 10^4 \Omega}$$

$$\kappa = 1.306 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

NOTA: El valor de la constante de la celda depende de la forma, tamaño y distancia de los electrodos; para un conductor de sección transversal constante esta dada por la distancia entre los electrodos, l y la superficie de los electrodos A .

$$\kappa_c = \frac{l}{A}$$

III.03. Una disolución acuosa de LiX 0.100 molar tiene a 25°C una conductancia específica igual a $0.00900 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La conductividad iónica del ión Li^+ es $38.66 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$.

a) Calcúlese la conductividad equivalente de la disolución.

b) Calcúlese la conductividad iónica del ión X^- tan aproximadamente como se pueda a partir de la información disponible.

SOLUCION:

Partimos de la ecuación de conductividad equivalente

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c}$$

Donde: Λ = conductividad equivalente
 κ = conductancia específica
 c = concentración en eq/cm³

$$\begin{aligned}\Lambda &= \frac{1000 (0.00900 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1})}{0.100 \text{ eq cm}^{-3}} \\ &= 90.00 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{b) } \Lambda = \lambda_{\text{Li}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{X}^-}^{\circ} \qquad \lambda_{\text{X}^-} = \Lambda - \lambda_{\text{Li}^+}$$

$$\lambda_{\text{X}^-} = 90.00 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} - 38.66 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{X}^-} = 51.34 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

- III.04. Una celda de conductividad tiene una resistencia de 468 Ω cuando contiene una solución de HCl 0.001 M, una resistencia de 1580 Ω cuando contiene una solución de NaCl 0.001 M y una de 1650 Ω cuando contiene una solución de NaNO_3 0.001 M. La conductividad equivalente de NaNO_3 es 121 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$. Despreciando la dependencia de los valores de Λ con la concentración, calcular:
- La conductancia específica de NaNO_3 0.001 M,
 - la constante de la celda,
 - la resistencia de la celda cuando contiene una solución 0.001 M de HNO_3 y la conductividad equivalente de HNO_3 .

SOLUCION:

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c} \qquad \kappa = \frac{\Lambda c}{1000}$$

$$\text{a) } \kappa_{\text{NaNO}_3} = \frac{\Lambda_{\text{NaNO}_3} c}{1000} = \frac{121 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \times 0.001 \text{ eq cm}^{-3}}{1000}$$

$$\kappa = 1.21 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\text{b) } k_c = \kappa R = 1.21 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 1650 \Omega = 0.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{c) } \Lambda = \frac{1000 \kappa}{c} = \frac{1000 k_c}{c R}$$

$$\Lambda_{\text{HCl}} = \frac{1000 \times 0.2 \text{ cm}^{-1}}{0.001 \frac{\text{eq}}{\text{cm}^3} \times 468 \Omega} = 428 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = \frac{1000 \times 0.2 \text{ cm}^{-1}}{0.001 \frac{\text{eq}}{\text{cm}^3} \times 1580 \Omega} = 127 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{HNO}_3} = \Lambda_{\text{HCl}} + \Lambda_{\text{NaNO}_3} - \Lambda_{\text{NaCl}}$$

$$\Lambda_{\text{HNO}_3} = 428 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} + 121 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} - 127 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{HNO}_3} = 422.00 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\kappa_{\text{HNO}_3} = \frac{422.00 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \times 0.001 \text{ eq cm}^{-3}}{1000} = 4.22 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$R = \frac{L}{\kappa} = \frac{0.2 \text{ cm}^{-1}}{4.212 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$$

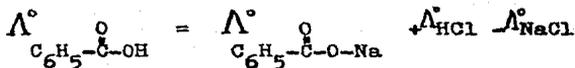
$$R = 473 \Omega$$

III.05. Las conductividades equivalentes a dilución infinita --
son para:

Benzoato de sodio	82.4	$\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$
Cloruro de sodio	126.5	$\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$
Acido clorhídrico	426.2	$\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$

Calcular Λ° para el ácido benzoico.

SOLUCION:

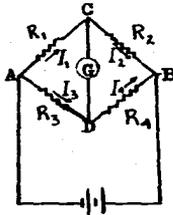


$$\Lambda^\circ = (82.4 + 426.2 - 126.5) \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OH}} = 382.1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

III.06. Demostrar que en el puente de Wheatstone equilibrado se verifica que:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$



SOLUCION:

$$V_1 = I_1 R_1$$

$$V_3 = I_3 R_3$$

$$V_2 = I_2 R_2$$

$$V_4 = I_4 R_4$$

$$I_1 R_1 = I_3 R_3$$

$$I_2 R_2 = I_4 R_4$$

$$\frac{I_1 R_1}{I_2 R_2} = \frac{I_3 R_3}{I_4 R_4}$$

$$I_1 = I_2$$

$$I_3 = I_4$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

III.07. Averiguar a que temperatura la conductividad equivalente del NaCl es igual a la del KBr a 15°C.

Datos:

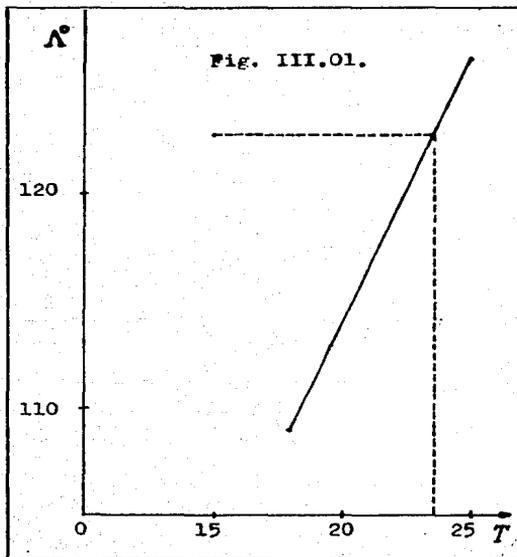
$$\Lambda_{\text{KBr}}^{\circ} = 122.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \quad (15^{\circ}\text{C})$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = 126.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = 109.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \quad (18^{\circ}\text{C})$$

SOLUCION:

Graficando Λ° contra T , (Fig. III.01) obtenemos que a 23.6°C la conductividad equivalente del NaCl es igual a la conductividad equivalente del KBr a 15°C.



III.08. Estudiando la dependencia de la conductancia específica de bromato de potasio con la concentración a temperatura de 25°C, H. J. Jones obtuvo los siguientes valores:

concentración (eq/l)X 10 ³	K X 10 ³ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
93.616	10.067
61.555	6.813
48.959	5.496
11.069	1.332
3.7242	0.4614
3.2819	0.4076
1.9640	0.2462
0.8370	0.1061
0.5443	0.0693

Calcular la conductividad equivalente del bromato de potasio a dilución infinita.

SOLUCION:

La conductividad equivalente y la conductancia específica están relacionadas de acuerdo a:

$$\Lambda = \frac{1000 K}{c}$$

donde Λ es la conductividad equivalente y c la concen-

tración de la solución en eq cm^{-3} .

Los valores de las conductividades equivalentes, -
calculadas de la ecuación anterior son:

concentración (eq cm^{-3})	Λ ($\text{eq}^{-1}\text{cm}^2 \Omega^{-1}$)
93.616	107.53
61.555	110.68
48.959	112.26
11.059	120.34
3.7242	123.90
3.2819	124.18
1.9640	125.36
0.8370	126.76
0.5443	127.32

Para determinar la conductividad equivalente a dilución infinita Λ° , las conductividades equivalentes deben -- ser trazadas contra la concentración y extrapolada a -- concentración cero. La dependencia de la conductividad equivalente sobre la concentración se muestra en la grafica III.02. El valor de la extrapolación de Λ° es $129.0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1}$.

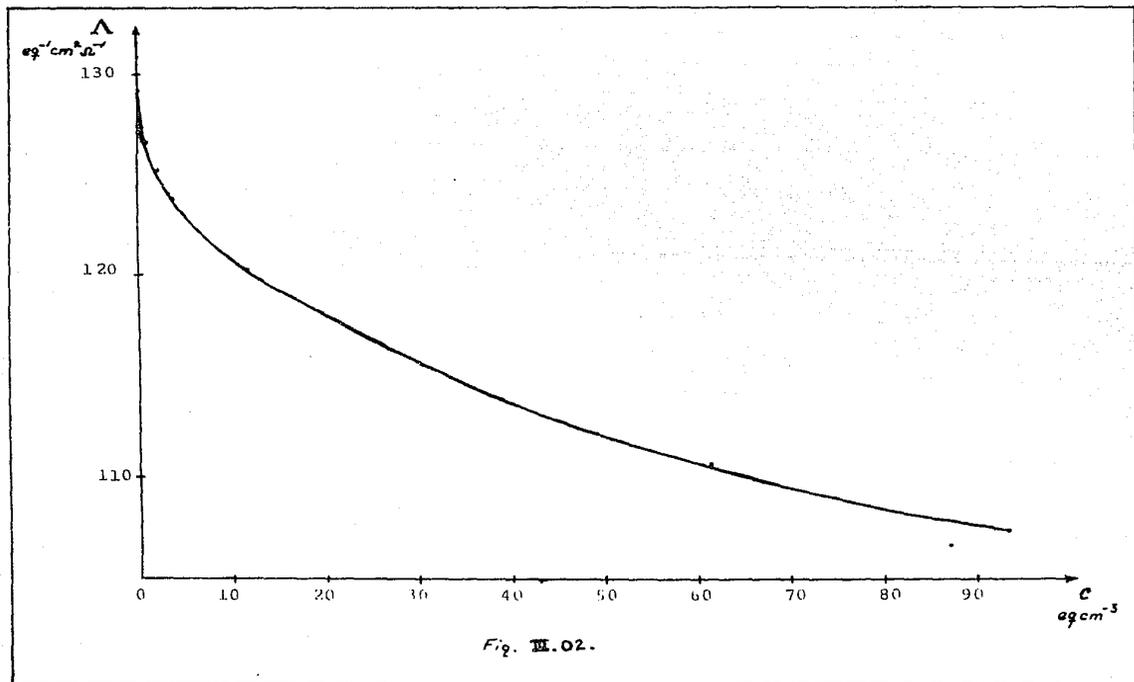


Fig. III.02.

III.09. La conductividad equivalente (Λ) del clorato de plata en una serie de disoluciones de concentraciones c (eq l) se indican a continuación [Jones, J. Am. Chem. Soc. 69, 2066 (1957)] .

c	Λ
0.0010256	123.43
0.0013694	122.94
0.0029782	121.14
0.0032500	120.95

Calcúlese Λ° para dicho compuesto.

SOLUCION:

Las conductividades equivalentes deben ser trazadas contra $c^{1/2}$ y para obtener Λ° extrapolamos a concentración cero. Los resultados se muestran en la gráfica ---
III.03.

$c^{1/2}$	Λ
0.032	123.43
0.037	122.94
0.054	121.14
0.057	120.95

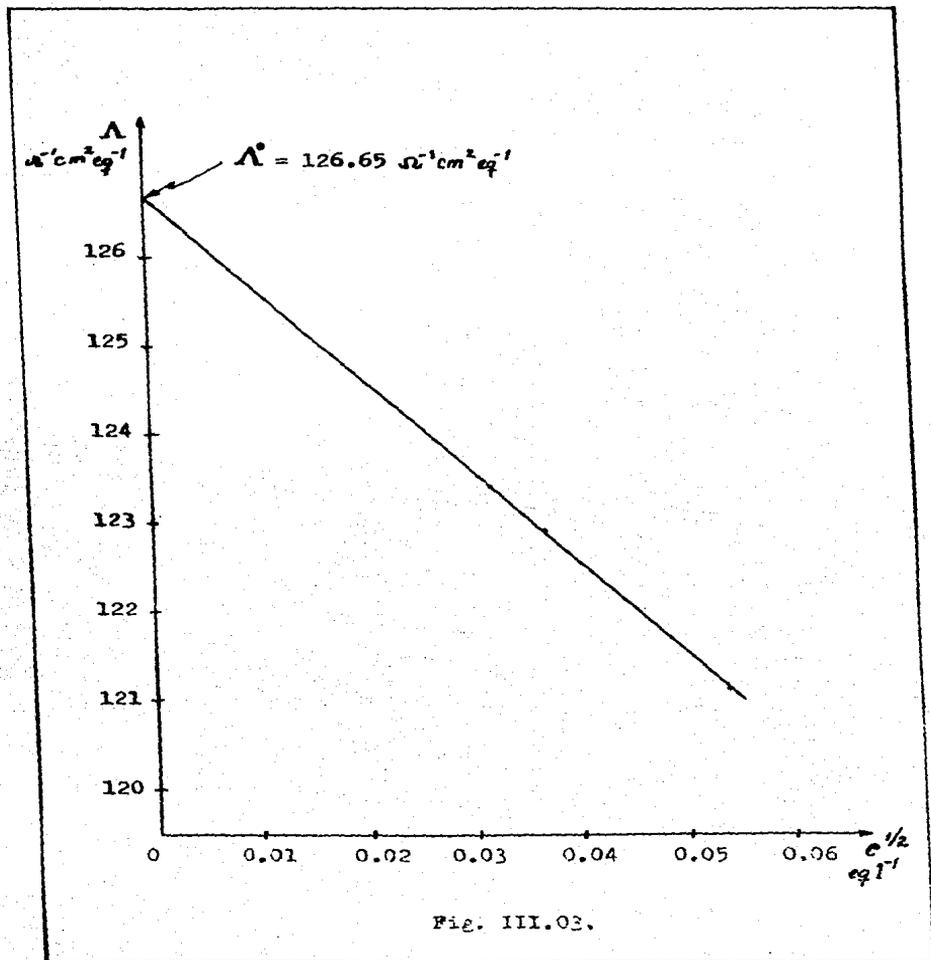


Fig. III.03.

III.10 A partir de los valores que se indican a continuación de la conductividad equivalente del perclorato de cadmio en disoluciones acuosas diluidas a 25°C [Matheson J. Phys. Chem., 66, 439 (1962)], díganse que conclusiones pueden deducirse sobre la extensión de la disociación de la sal disuelta en las condiciones indicadas.

concentración (eq-g l ⁻¹)	Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1}$)
0.1	92.64
0.08	94.21
0.06	96.22
0.04	98.93
0.02	103.30
0.01	107.15
0.005	110.45
0.001	115.74

SOLUCION:

La clara curvatura resultante a bajas concentraciones al representar gráficamente Λ en función de $c^{1/2}$ demuestra que la disociación es incompleta. (Ver la gráfica III.04).

$e^{1/2}$	Λ
0.31	92.64
0.28	94.21
0.24	96.22
0.20	98.93
0.14	103.30
0.10	107.15
0.07	110.45
0.03	115.74

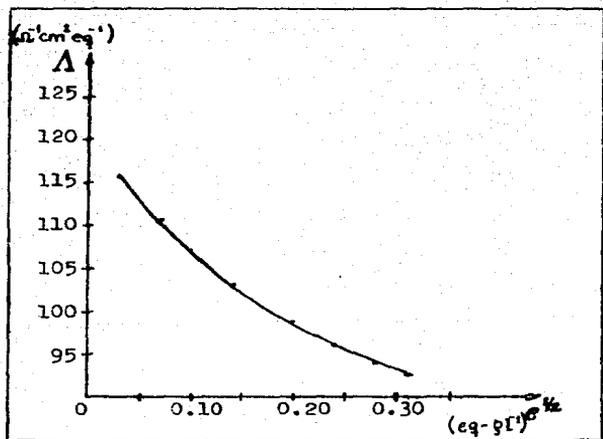


Fig. III.04.

III.11. La conductividad de una solución se expresa por:

$$\kappa = (1/1000) \sum c_i \lambda_i$$

donde c_i es la concentración (equivalentes/litro) del ión y λ es la conductividad equivalente; la sumatoria incluye todos los iones de la solución. Calcule la fracción de corriente transportada por cada ión, número de transporte, en una solución 0.1 M de Na_2SO_4 y 0.01 M de H_2SO_4 (valores de λ en el Apéndice I).

SOLUCION:

Para determinar la concentración de cada ión presente en la solución en equivalentes/litro y así poder aplicar la ecuación del enunciado tenemos:

Para c_{Na^+} , un equivalente de Na^+ es igual a 1/2 mol de Na_2SO_4 , como la solución es 0.1 M habrá 0.05 eq/l.

Para c_{H^+} , un equivalente de H^+ es igual a 1/2 mol de H_2SO_4 , como la solución es 0.01 molar habrá 0.005 eq/l.

Para $\text{SO}_4^{=}$, un equivalente de $\text{SO}_4^{=}$ es igual a 1/2 mol de H_2SO_4 y 1/2 mol de Na_2SO_4 , como la primera solución es 0.01 molar y la segunda es 0.1 molar, habrá (0.05 + 0.005) eq/l.

Por lo tanto, tomando los datos de conductividad iónica equivalente, tenemos:

$$\begin{aligned}\sum c_i \lambda_i &= 0.05 (50.11) + 0.005 (349.8) + 0.055 (80) \\ &= 8.6545\end{aligned}$$

y los números de transporte para cada ión son:

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{0.05 (50.11)}{8.6545} = 0.289$$

$$t_{\text{H}^+} = \frac{0.005 (349.8)}{8.6545} = 0.203$$

$$t_{\text{SO}_4} = \frac{0.055 (80)}{8.6545} = 0.508$$

III.12. Con los datos del Apendice I, calcule los números de transporte del ión cloruro en cada una de las siguientes soluciones infinitamente diluidas: HCl, NaCl, KCl, NH_4Cl , CaCl_2 .

SOLUCION:

Los números de transporte se definen como:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

utilizando los valores de las conductividades equivalentes iónicas, tendremos:

en HCl
$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{76.35}{76.35 + 349.8} = 0.179$$

en NaCl
$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{76.35}{76.35 + 50.11} = 0.6037$$

en KCl
$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{76.35}{76.35 + 73.52} = 0.5094$$

en NH_4Cl
$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{76.35}{76.35 + 73.4} = 0.5098$$

en CaCl_2
$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{76.35}{76.35 + 59.5} = 0.562$$

III.13. Se efectuó un experimento a 25°C sobre el límite de separación móvil, con una disolución 0.100 M de KCl en la parte inferior y (inicialmente) una disolución 0.0700 M de NaCl en la parte superior. Los índices de transporte del K^{+} y Na^{+} en estas disoluciones son 0.490 y 0.388 , respectivamente. El límite de separación se movió hacia arriba. El área de la sección transversal del tubo era 0.100 cm^2 . La cantidad de electricidad que pasó fue de 96.5 C .

a) ¿Cuánto se movió el límite de separación?

b) ¿Cuál fue la concentración del NaCl en la parte inmediatamente superior al límite de separación mientras estuvo circulando la corriente?

SOLUCION:

Sea c = concentración en eq cm^{-3}

$$c_{\text{K}^{+}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ eq/cm}^3$$

$$f_{\text{K}^{+}} = 0.490$$

$$f_{\text{Na}^{+}} = 0.388$$

$$\frac{Q}{F} = \frac{96.5\text{ C}}{96484\text{ C faraday}^{-1}}$$

$$\frac{Q}{F} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ faradays}$$

$$t_+ = \frac{c^+ AF}{Q}$$

$$Ia = \frac{t_+ Q}{c F}$$

$$\begin{aligned} \text{volumen barrido por el límite} &= \frac{t_{K^+} Q / F}{c_{K^+}} = \frac{t_{Na^+} Q / F}{c_{Na^+}} \\ &= \frac{0.490 \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ faraday}}{1.00 \times 10^{-4} \text{ eq cm}^{-3}} \\ &= 4.90 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{distancia recorrida} = \frac{4.90 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ cm}^2} = 49.0 \text{ cm}$$

$$b) \quad \frac{t_{Na^+} Q / F}{c_{Na^+}} = \frac{0.388 \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ faraday}}{c_{Na^+}} = 49.0 \text{ cm}$$

$$c_{Na^+} = 7.91 \times 10^{-5} \text{ eq cm}^{-3}$$

$$c_{Na^+} = 7.91 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

III.14. Un experimento de frontera móvil se realiza con LiCl, 0.01 molar; en un tubo con un área transversal de 0.125 cm^2 , la frontera se desplaza 7.3 cm en 1490 segundos empleando una corriente de $1.80 \times 10^{-3} \text{ A}$. - Calcule t_+ .

SOLUCION:

El número de transferencia en un experimento de frontera móvil está dado por la siguiente ecuación:

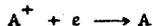
$$t_+ = c l A \frac{F}{Q}$$

donde la concentración c se expresa en equivalentes por cm^3 , por lo tanto, como 0.01 moles de LiCl equivalen a un equivalente de Li^+ y $0.01 \text{ eq/l} = 10^{-5} \text{ eq/cm}^3$ tendremos que:

$$t_+ = 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{cm}^3} (7.3 \text{ cm}) (0.125 \text{ cm}^2) \frac{96484 \text{ C eq}^{-1}}{(1.8 \times 10^{-3} \text{ A}) (1490 \text{ s})}$$

$$t_+ = 0.328$$

III.15. Una disolución del electrolito fuerte AB fue electrolizada en un aparato de Hittorf con una corriente de 0.100 A durante 9650 segundos. Las reacciones electrónicas fueron:



La disolución era inicialmente 0.100 molal en AB (0.100 moles de AB por kg de H₂O). Después de efectuada la electrólisis, se comprobó que la disolución del compartimiento anódico contenía 100 g de H₂O y 0.0165 moles de AB. Calcúlese el número de transporte del ión A⁺ en esta disolución.

SOLUCION:

$$\frac{0.100 \text{ A} \times 9650 \text{ s}}{96484 \text{ C/faraday}} = 0.0100 \text{ faradays}$$

$$\frac{0.100 \text{ moles de AB} \times 100 \text{ g H}_2\text{O}}{1000 \text{ g H}_2\text{O}} = 0.0100 \text{ moles de AB}$$

En el compartimiento anódico	moles de A ⁺
Iniciales	0.0100
Producidos	<u>0.0100</u>
	0.0200
Finales	<u>0.0165</u>
Disminución	0.0035

$$t_+ = 0.0035/0.0100 = 0.35$$

III.16. Durante la determinación del número de transporte de los iones cloruro y bario, la solución de cloruro de bario fue electrolizada a diferentes concentraciones entre un ánodo de plata, el cuál estaba cubierto con una capa de cloruro de plata. La cantidad de electricidad pasada fue medida con un coulombímetro de plata. Los valores obtenidos se dan a continuación:

Concentración de BaCl_2	Cantidad de Ag depositada en el coulombímetro (g)	Disminución BaCl_2 en el compartimien to anódico (g)	Incremento en BaCl_2 en el compartimien to catódico. (g)
0.49870	1.6704	0.6126	0.6105
0.24745	2.6585	1.0219	1.0259
0.10085	2.0971	0.8428	0.8433
0.05079	0.9223	0.3786	0.3785
0.02395	0.4487	0.1871	0.1867
0.01000	0.2010	0.0849	0.0850

Calcular el número de transporte del ión bario para las diferentes concentraciones y determinar el valor del número de transporte de los iones Ba y Cl^- a dilución infinita.

SOLUCION:

$$t_+ + t_- = 1$$

El número de transporte puede ser determinado por el cambio en la concentración en los compartimientos al rededor de los electrodos durante la electrólisis. Pueden existir dos casos:

$$A) f_+ = \frac{\text{No. g eq perdidos por el compartimiento anódico}}{\text{No. de faradays pasados}} \quad (1a)$$

$$f_- = \frac{\text{No. g eq perdidos por el compartimiento catódico}}{\text{No. de faradays pasados}} \quad (1b)$$

y

$$B) f_+ = \frac{\text{No. g eq ganados por el compartimiento catódico}}{\text{No. de faradays pasados}} \quad (2a)$$

$$f_- = \frac{\text{No. g eq ganados por el compartimiento anódico}}{\text{No. de faradays pasados}} \quad (2b)$$

Tenemos que en la concentración del cloruro de bario de 0.4987 moles l^{-1} , el número de gramos equivalentes de concentración ganados por el compartimiento catódico ($\Delta \gamma_c$) es

$$\Delta \gamma_c = \frac{0.6105 \times 2}{208.27} = 0.005863$$

El número de gramos equivalentes perdidos por el compartimiento anódico ($\Delta \gamma_a$) será:

$$\Delta \eta_a = \frac{0.6126 \times 2}{208.27} = 0.005883$$

el número de faradays pasados es

$$\gamma_e = \frac{1.6704}{107.88} = 0.015484$$

de la ecuación (2a)

$$f_+ = \frac{0.005863}{0.015484} = 0.3786$$

de la ecuación (1a)

$$f_+ = \frac{0.005883}{0.015484} = 0.3799$$

el valor medio es $f_+ = 0.3792$

Los valores de f_+ son calculados analogamente para todas las concentraciones. Los resultados son dados en la tabla I.

La determinación del valor del número de transporte del catión a dilución infinita se obtiene de la gráfica de f_+ vs concentración. Por extrapolación a concentración cero obtenemos:

$$(f_+)_0 = 0.442$$

y por lo tanto $(f_-)_0 = 1 - 0.442 = 0.558$

T A B L A I

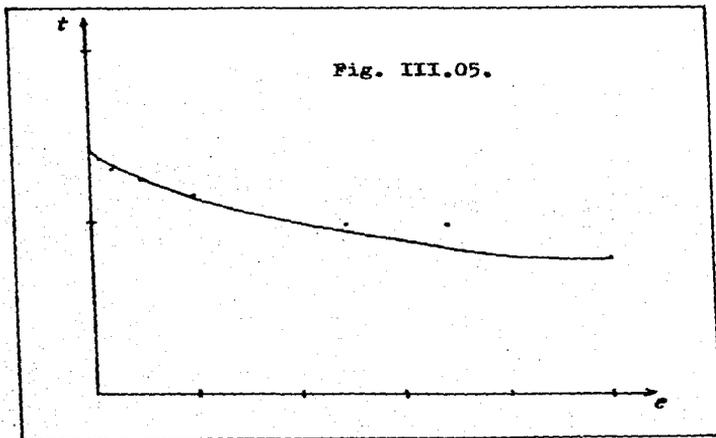
Conc. mol l ⁻¹	t ⁺		
	Cambio en la conc. en el compartimien- to catódico	Cambio en la conc. en el compartimien- to anódico	Valor medio
0.49870	0.3786	0.3799	0.3792
0.24745	0.3996	0.3981	0.3988
0.10085	0.4165	0.4163	0.4164
0.05079	0.4249	0.4251	0.4250
0.02395	0.4310	0.4320	0.4315
0.01000	0.4379	0.4377	0.4378

NOTA.- Teóricamente, el cloruro de bario perdido del compartimiento anódico debería ser igual al cloruro de bario ganado por el compartimiento catódico. Las desviaciones en los valores medidos son debidos a --- inexactitudes del método analítico.

La concentración del electrolito durante la elec-
trolisis no varia unicamente con el movimiento de los
iones sino también con un aumento debido a los iones
hidratados y transferidos por agua de un electrodo a
otro. Si esto se toma en consideración en los calculos
obtenemos los números de transporte correctos. Los va-
lores calculados por el camino descrito son llamados
números de transporte Hittorf. La difusión debida a -
los gradientes de concentración producidos, y la ---

convección efectuada por la transferencia de agua por los iones, en experimentos cortos no tienen que ser tomados en consideración.

Cuando se determina el valor del número de transporte a dilución infinita es mejor obtener el valor de la pendiente graficando el número de transporte contra la raíz cuadrada de la concentración.

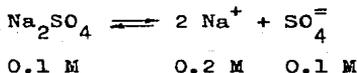
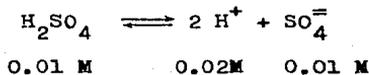


III.17. Calcular la fracción de corriente transportada por cada ión en una solución 0.1 M de Na_2SO_4 + 0.01 M H_2SO_4

SOLUCION:

Datos: $\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} = 50.11$ $\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 349.8$ $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 80.0$

Reacciones que se llevan a cabo:



Tomando en cuenta que:

$$f_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad f_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad f = \frac{\lambda_i^{\circ} c_i}{\sum \lambda_i^{\circ} c_i}$$

y sustituyendo los valores, tenemos:

$$f_{\text{Na}^+} = \frac{50.11 \times 0.2}{(349.8 \times 0.02) + (80 \times 0.01) + (80 \times 0.1) + (50.11 \times 0.2)}$$

$$f_{\text{Na}^+} = 0.388 \quad \therefore 38.8\%$$

$$f_{\text{H}^+} = 0.270 \quad \therefore 27.0\%$$

$$f_{\text{SO}_4^=} = 0.340 \quad \therefore 34.0\%$$

III.18. Un aparato de Hittorf contenía una disolución acuosa de AgX con 1.500 g de AgX por 101.50 g de disolución. Se hizo circular corriente continua por la disolución hasta que se depositaron en el cátodo 1.0787 g de Ag. Después de interrumpir la corriente se retiró la disolución del espacio catódico, que pesa 100.5 g y contenía 0.500 g de AgX. El peso molecular del AgX es -- 150.0 g mol⁻¹. Calcúlese el número de transporte del Ag⁺ en la disolución de AgX.

SOLUCION:

$$\frac{1.0787 \text{ g Ag}}{107.87 \text{ g Ag faraday}^{-1}} = 0.01000 \text{ faradays}$$

En el compartimiento catódico (asociados con 100 g de H₂O)

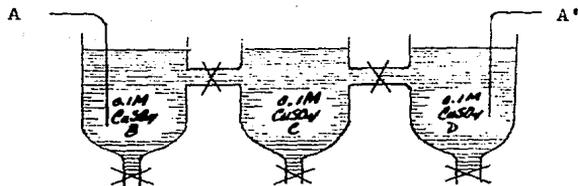
Inicialmente	1.500 g AgX
Finalmente	<u>0.500 g AgX</u>
	1.000 g AgX

$$\frac{1.000 \text{ g AgX}}{150 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00667 \text{ moles de AgX}$$

0.00667 moles de X⁻ emigraron

$$t^- = \frac{0.00667}{0.01000} = 0.667$$

III.19.



La celda de Hittorf ilustrada en la figura tiene electrodos de Cu A y A' y tres compartimientos llenos con una solución de CuSO_4 0.1 M; f^+ es 0.4 para Cu^{2+} en CuSO_4 ; la celda en operación, tiene al electrodo de la izquierda como ánodo.

Después de pasar una cierta cantidad de electricidad, la celda es desmontada de tal manera que pueden ser pesados separadamente cada electrodo y cada compartimiento (con su solución). Para las siguientes combinaciones debería ser observada una ganancia, una pérdida o ningún cambio en el peso de la celda:

- (a) A + A' + B + C + D (b) B + C
 (c) B + D (d) B + A'

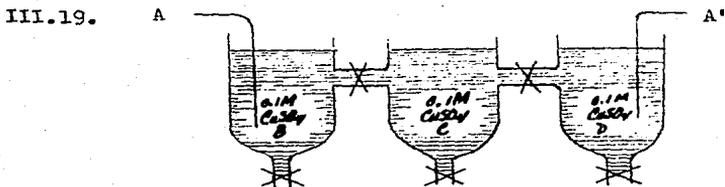
SOLUCION:

Anodo A: $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}$, pérdida de peso correspondiente a un equivalente de Cu.

Solución anódica B: Pérdida $f^+ \text{Cu}^{2+}$, gana $f^- \text{SO}_4^{2-}$
 Neto, incluyendo Cu^{2+}
 de la reacción anódica: gana f^- equivalentes de CuSO_4

SOLUCION CENTRAL No hay cambio

Solución Catódica D: gana $f^+ \text{Cu}^{2+}$, pierde $f^- \text{SO}_4^{2-}$



La celda de Hittorf ilustrada en la figura tiene electrodos de Cu A y A' y tres compartimientos llenos con una solución de CuSO_4 0.1 M; t_+ es 0.4 para Cu^{2+} en CuSO_4 ; la celda en operación, tiene al electrodo de la izquierda como ánodo.

Después de pasar una cierta cantidad de electricidad, la celda es desmontada de tal manera que pueden ser pesados separadamente cada electrodo y cada compartimiento (con su solución). Para las siguientes combinaciones debería ser observada una ganancia, una pérdida o ningún cambio en el peso de la celda:

- (a) A + A' + B + C + D (b) B + C
 (c) B + D (d) B + A'

SOLUCION:

Anodo A: $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}$, pérdida de peso correspondiente a un equivalente de Cu.

Solución anódica B: Pérdida $t_+ \text{Cu}^{2+}$, gana $t_- \text{SO}_4^{2-}$
 Neto, incluyendo Cu^{2+}
 de la reacción anódica: gana t_- equivalentes de CuSO_4

SOLUCION CENTRAL No hay cambio

Solución Catódica D: gana $t_+ \text{Cu}^{2+}$, pierde $t_- \text{SO}_4^{2-}$

Neto, incluyendo la pérdida
de Cu^{2+} del cátodo:

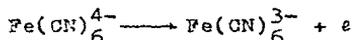
pierde f - equivalentes de
 CuSO_4 .

Cátodo A':

gana el peso correspondiente
a un equivalente de Cu.

- (a) No hay cambio, la celda entera no cambia en peso.
- (b) Ganancia de peso de f - equivalentes de CuSO_4 .
- (c) La reacción neta, se anula; no hay cambio.
- (d) Ganancia de peso de f - equivalentes de CuSO_4 y un
equivalente de Cu.

III.20. Una disolución acuosa de $K_4Fe(CN)_6$, inicialmente ---- 1.000 m (molal) fue electrolizada a $25^\circ C$ en un aparato de Hittorf con electrodos de Pt hasta que hubieron pasado 0.010 faradays. La única reacción anódica fue:



Después de la electrólisis la disolución del compartimiento anódico contenía 100 g de H_2O y era 1.015 m respecto al total de Fe.

- (a) ¿Cuántos equivalentes hay en un mol de $Fe(CN)_6^{4-}$ (i) desde el punto de vista de la conductancia y (ii) desde el punto de vista de la reacción en el electrodo?
- (b) ¿Cuántas moles de $Fe(CN)_6^{4-}$ reaccionan en el ánodo.
- (c) ¿Cuántos moles de $Fe(CN)_6^{4-}$ entraron o salieron (especifique) del compartimiento anódico?
- (d) Calcúlese el número de transporte del ión $Fe(CN)_6^{4-}$ en $K_4Fe(CN)_6$.
- (e) Calcúlese la conductancia iónica del $Fe(CN)_6^{4-}$ a dilución infinita y a $25^\circ C$ sabiendo que el valor correspondiente al ión K^+ es $73.52 \Omega^{-1} cm^2 eq^{-1}$. Puntualícese que aproximaciones se han efectuado para este cálculo.

SOLUCION:

- (a) Desde el punto de vista de la conductancia 4.
Desde el punto de vista de la reacción del electrodo 1.

(b) Debido a la cantidad de faradays que pasaron reaccionan 0.010 moles en el ánodo.

(c)

$$100 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{(1.015 - 1.000) \text{ moles de Fe}}{1000 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} = 0.0015 \text{ moles que eq tran}$$

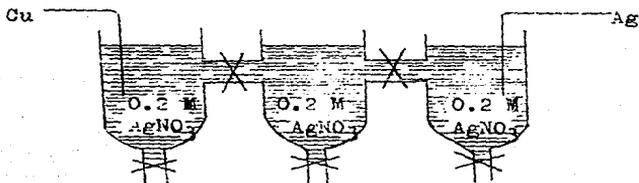
La reacción anódica no tiene efecto sobre el total de Fe.

$$(d) \quad t_{-} = \frac{4 \text{ eq mol}^{-1} \times 0.0015 \text{ moles}}{0.010 \text{ eq}} = 0.60$$

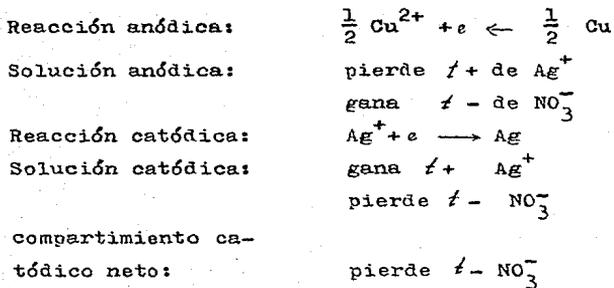
$$(e) \quad \lambda_{-}^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} \frac{t_{-}}{t_{+}} = 73.53 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1} \times \frac{0.60}{0.40} \\ = 110 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

Se ha supuesto que los índices de transporte y, por lo tanto, la relación de las conductancias equivalentes eran las mismas a dilución infinita que en disolución 1 m.

III.21. Una celda de transferencia como la que se muestra en la figura esta llena con una solución de AgNO_3 0.2 M y tiene un ánodo de Cu y un cátodo de Ag. Después de pasar una corriente, el compartimiento del ánodo es analizado y contiene 0.03 moles de nitrato de cobre y el compartimiento catódico pierde 0.04 moles de nitrato de plata. Escribir la reacción del electrodo y la ganancia y pérdida de transferencia por cada compartimiento y calcular el número de transporte del ión nitrato.



SOLUCION:



La presencia de 0.03 moles o 0.06 equivalentes de Cu en el compartimiento anódico significa que 0.06 faradays estuvieron involucrados. El número de transporte del ión nitrato es entonces;

$$t_{\text{NO}_3^-} = \frac{0.04 \text{ moles AgNO}_3}{0.06 \text{ faradays}} = 0.66$$

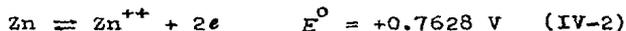
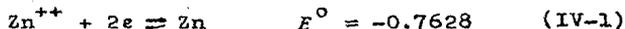
CAPITULO IV

FENOMENOS DE OXIDO-REDUCCION

En la literatura electroquímica se han adoptado distintos acuerdos sobre el signo de los potenciales de electrodo, la dirección en que deben escribirse las semirreacciones y la forma de expresar la ecuación de Nernst. Según uno de estos criterios, las semirreacciones deben escribirse en la dirección en que tiene lugar la reducción y el signo del potencial normal de electrodo, E° es invariable y corresponde a la carga electrostática del metal. Por ejemplo,



Según otro criterio, el signo del potencial es variable y depende de la dirección en que se escriba la semi-reacción. Por ejemplo,

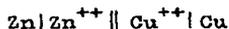


E° se llama en este caso "potencial normal de reducción" en la ecuación (IV-1) y "potencial normal de oxidación" en la -

ecuación (IV-2); este convenio se ha utilizado mucho, especialmente en los Estados Unidos, por gran número de químicos físicos y de químicos analíticos. Según el convenio utilizado, el signo del segundo término de la ecuación de Nernst es positivo ó negativo.

En un esfuerzo para llegar a un acuerdo constante respecto a los potenciales de electrodos, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) adoptó un informe de la Comisión de Electroquímica y de la Comisión de Símbolos de Terminología Fisicoquímica, titulado "Acuerdo relativo a los signos de las fuerzas electromotrices y potenciales de electrodo". Los principales aspectos del informe de la IUPAC se resumen a continuación.

Una celda galvánica (voltaica) debe representarse mediante un diagrama; por ejemplo, la celda que se representa en la figura IV-1 se indica así:



en que el signo | indica una separación de fases y el signo || un puente salino. La fem de la celda es igual en magnitud y signo al potencial eléctrico del conductor metálico de la derecha cuando el de un conductor metálico similar a la izquierda se toma como cero estando la celda en circuito abierto. Según la formulación anterior de la celda, la reacción de la celda



es espontánea de izquierda a derecha cuando se cierra el cir
cuito y la fem es positiva.

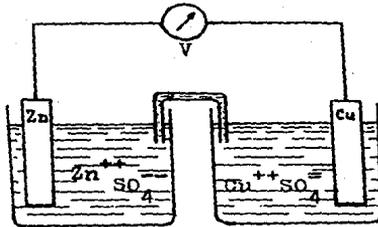
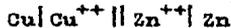


Fig. IV-1

Si la celda se formula en dirección inversa, es de
cir,

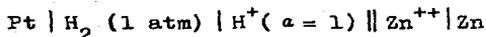


la ecuación correspondiente es



La reacción de la celda es espontánea de derecha a izquierda
y la fem es negativa. En cualquier caso, la reacción consis-
te en la reducción del Cu^{++} por el Zn.

La fem de una semicelda, por ejemplo, Zn^{++} , Zn, es
la fem de una celda formada por el electrodo normal de hidró-
geno situado a la izquierda y la semicelda que se considera
a la derecha; así,



para la que la reacción en la celda es



Según el criterio anterior, esta reacción tiene lugar de derecha a izquierda y la fem de la celda es negativa, y si Zn^{++} y Zn presentan actividad unitaria, la fem es -0.7628 V ; este valor, con su signo, es el potencial normal de la semicelda $\text{Zn}^{++}, \text{Zn}$.

La semicelda representada por $\text{Zn}, \text{Zn}^{++}$ implica la existencia de una celda cuyo electrodo de la derecha es el electrodo normal de hidrógeno y la fem es $+0.7628 \text{ V}$, pero esta fuerza electromotriz no representa el potencial del electrodo, sino la fem de la semicelda. La IUPAC respeta, pues, la existencia de signos contrarios para la fem y la posibilidad de que la semirreacción se verifique en dos direcciones, pero reserva la denominación de potencial para la fem de la reacción de la semicelda escrita en la dirección de la reducción, entendiéndose que la semicelda en cuestión contiene el electrodo de la derecha de una celda cuyo electrodo de la izquierda es el electrodo normal de hidrógeno. En este trabajo se utilizará el convenio de Estocolmo (IUPAC) mediante la aplicación de las "reglas" siguientes.

1. Todos los potenciales de semicelda se referirán al electrodo normal de hidrógeno, al que se asigna arbitrariamente

un potencial cero a cualquier temperatura; en este punto todos los criterios están de acuerdo.

2. Las ecuaciones de las reacciones de semicelda deben escribirse en la forma general

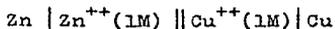


en que Ox y Red representan, respectivamente, las especies oxidada y reducida del sistema que se considere.

3. El potencial de semicelda es positivo si la forma reducida del sistema es un reductor más fuerte que el hidrógeno.

4. La fem de una celda está relacionada con su representación y con los correspondientes potenciales de semicelda y, teniendo en cuenta la dirección de la reacción espontánea -- que tiene lugar en la celda, puede obtenerse algunas conclusiones. Estas deducciones exigen también la adopción de reglas especificadas:

a) La celda debe representarse mediante un diagrama. Por ejemplo, suponiendo a los iones en estado patrón (actividad unitaria), la celda representada en la figura IV-1 debe representarse por el diagrama



b) La ecuación ión-electrón que tiene lugar en la semicelda de la derecha debe escribirse en primer lugar, en la forma convenida, juntamente con su potencial, E . (Si todas las

sustancias se encuentran en estado patrón, o sea tienen actividad unitaria, el potencial es el potencial normal, E° .

c) La ecuación ión-electrón de la semicelda de la izquierda debe escribirse en segundo lugar, también en la forma convenida y juntamente con su potencial, E .

d) La segunda ecuación (semicelda de la izquierda) deberá restarse de la primera (semicelda de la derecha) transponiendo las sustancias que en ella figuran a miembros opuestos de la ecuación para evitar signos negativos en la ecuación final que representa la reacción total de la celda. Esta ecuación total debe quedar ajustada en cuanto a los electrones intercambiados.

e) El segundo valor E se restará del primero para obtener el voltaje de la celda, E_{celda} . Nota: Aunque una o las dos ecuaciones ión-electrón tengan que multiplicarse por un número entero para conseguir la igualación del número de electrones puestos en juego en ambas semirreacciones, los valores de E no se multiplican por dichos enteros, sino que quedan con sus valores originales, (esto se debe a que E es una propiedad intensiva), el valor de E para una semicelda determinada es independiente de cualquier otra semicelda con que la primera se combine.

f) El signo (+ o -) de E_{celda} es la polaridad del electrodo de la derecha en el diagrama de la celda.

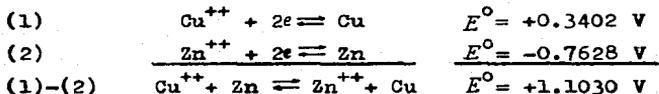
g) Si E_{celda} es positivo, la reacción representada por la celda es espontánea en la dirección de izquierda a derecha si la ecuación se escribe según la norma d); si E_{celda} es negativo, la reacción es espontánea de derecha a izquierda.

Ejemplo I

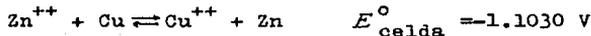
Sea la celda $Zn | Zn^{++} (1 M) || Cu^{++} (1 M) | Cu$

$$E^{\circ} = -0.7628 \text{ V} \quad E^{\circ} = +0.3402 \text{ V}$$

(Si los solutos se encuentran en estado patrón actividad unitaria, es decir, las dos semiceldas están formadas por metales puros y disoluciones 1 M de sus iones, los potenciales de los electrodos son sus potenciales normales, E° .)



Como E°_{celda} es positivo, se deduce que el electrodo de la derecha es el electrodo positivo y que la reacción de la celda es espontánea de izquierda a derecha, tal como se escribe la ecuación. Si la celda se hubiese esquematizado invirtiendo el orden de las semiceldas, con las mismas normas indicadas se obtendría la expresión final.



En cualquier caso se concluye que el metal cobre sumergido en la disolución de Cu^{++} es el electrodo positivo y que la

reacción espontánea correspondiente es la reducción del Cu^{++} por el Zn y la oxidación del Zn por el Cu^{++} . Una de las ventajas del convenio de la IUPAC es que la polaridad de un -- electrodo de una celda galvánica tiene el mismo signo que el potencial de semicelda de dicho electrodo bajo las condiciones (concentración, etc.) especificadas en el esquema de la celda.

Si se conocen de antemano los valores de los potenciales de semicelda (a partir de los valores E° tabulados y de las concentraciones), escribiendo el esquema de la celda con la semicelda más positiva a la derecha se obtiene --- siempre un valor positivo para E_{celda} y la reacción transcurre de izquierda a derecha.

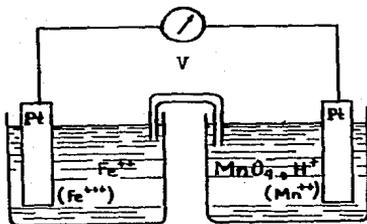
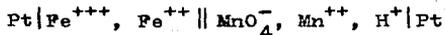


Fig. IV-2

Las semiceldas no quedan limitadas al caso de un me tal en contacto con sus iones; cualquier semirreacción ión-electrón puede tener lugar en una semicelda. Si la reacción de la semicelda implica dos estados diferentes de oxidación

de un elemento en disolución, se utiliza un electrodo inerte de platino, por ejemplo, para recoger los electrones del reductor y suministrarlos al oxidante. La figura IV-2 representa una celda de este tipo formada por las semiceldas Fe^{+++} , Fe^{++} y MnO_4^- , Mn^{++} , H^+ . Cuando se conectan los electrodos y -- las disoluciones, el voltímetro indica la existencia de una fem y poca corriente por el circuito. Esta celda proporciona un medio sencillo para demostrar que las reacciones redox -- consisten en intercambios de electrones. En el compartimiento de la izquierda se coloca una disolución ácida de una sal ferrrosa, por ejemplo, FeSO_4 y en el compartimiento de la derecha se pone una disolución ácida de KMnO_4 . Si se añade un poco de tiocianato potásico a esta disolución, se observara como la disolución se pone roja en los alrededores del electrodo de platino al cerrar el circuito, demostrándose la formación de Fe^{+++} por oxidación de Fe^{++} . En el compartimiento de la derecha tiene lugar una decoloración de la disolución en los alrededores del electrodo debido a la reducción del MnO_4^- a Mn^{++} incoloro. Aunque las disoluciones no estan en contacto físico, tiene lugar la misma reacción que cuando se mezclan en medio ácido disoluciones de sulfurosa y permanganato.

El diagrama de la celda de la figura IV-2 es



Siguiendo las normas antes establecidas y suponiendo que todos los solutos tienen actividad unitaria (1 M), se deducen la reacción y la fem:

(298 K) y utilizando el factor 2.303 de conversión de logaritmos naturales en decimales, la ecuación de Nernst se convierte en

$$E = \text{Constante} - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96484} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$= \text{Constante} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Potenciales normales. Como el potencial de un electrodo varía con las concentraciones de las sustancias que reaccionan para disponer de una base de comparación entre los distintos potenciales de semicelda, es necesario definir un "estado patrón" en que todas las sustancias intervengan con actividad unitaria en la reacción.

1. Un líquido o un sólido puros están en su estado patrón o de actividad unitaria. Por ejemplo, en la semicelda Zn^{++} , Zn, el zinc metálico tiene actividad unitaria.

2. Un gas se encuentra en estado normal cuando su presión es de 760 mm Hg (una atmósfera) a 0°C.

3. Un soluto, por ejemplo, un ión, está en estado normal cuando su actividad es la unidad. La actividad, a , viene dada por la relación $a = c \cdot \gamma$, siendo c la concentración molar y γ el coeficiente de actividad, que depende de la fuerza iónica de la disolución.

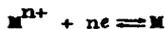
4. Un soluto poco soluble, como AgCl, está en estado patrón cuando su concentración en la disolución es su solubilidad, es decir, cuando su disolución está saturada.

5. Un gas disuelto está en estado normal cuando su concentración en la disolución es su solubilidad a una atmósfera de presión y 0°C.

Volviendo a la ecuación de Nernst (IV-5), cuando los reactivos se encuentran en estado patrón o actividad unitaria la relación $[Red] / [Ox] = 1/1$, y su logaritmo es cero. Entonces, E es igual a la constante de la ecuación de Nernst. Esta constante, que se designa con el símbolo E° , es el potencial normal de la semicelda. La ecuación de Nernst puede escribirse en la forma

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (IV-6)$$

Para las semiceldas formadas por un metal en contacto con una disolución de sus iones,



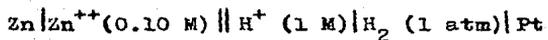
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}]$$

pues el metal presenta actividad unitaria; el potencial depende solamente de la concentración del ion metálico en la

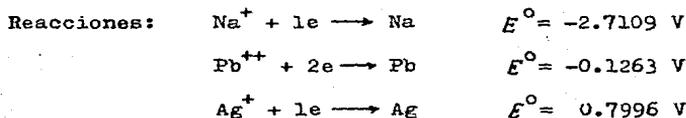
disolución. Como el potencial depende de las condiciones, es importante al formular las celdas indicar dichas condiciones.

Por ejemplo,



IV.01. A partir de los valores de los potenciales estándar correspondientes, calcular la energía libre molar estándar de los iones Na^+ , Pb^{++} y Ag^+ .

SOLUCION:



$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G_{\text{Na}^+}^\circ = -(1 \times 96484 \text{ C mol}^{-1} \times (-2.7109 \text{ V}))$$

$$\Delta G_{\text{Na}^+}^\circ = 261558.47 \text{ J}$$

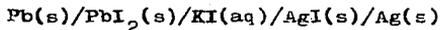
$$\Delta G_{\text{Pb}^{++}}^\circ = -(2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1} \times (-0.1263 \text{ V}))$$

$$\Delta G_{\text{Pb}^{++}}^\circ = 24371.85 \text{ J}$$

$$\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ = -(1 \times 96484 \text{ C mol}^{-1} \times (0.7996 \text{ V}))$$

$$\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ = -77148.60 \text{ J}$$

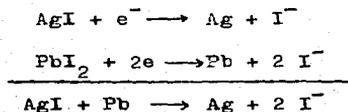
IV.02. El coeficiente de temperatura de la celda



es $-1.73 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$. La fem estándar de la celda a 25°C es 0.2135 V . Calcular ΔG° , ΔH° , ΔS° para la reacción -- de la celda.

SOLUCION:

Reacciones que se efectúan



De esta ecuación sabemos que $n=2$ y $E^\circ_{\text{celda}} = 0.2135 \text{ V}$ entonces:

$$\Delta G = -n F E^\circ_{\text{celda}}$$

$$\Delta G = -2 \frac{\text{e}^-}{\text{mol}} \times 96484 \frac{\text{C}}{\text{e}^-} \times 0.2135 \text{ V}$$

$$\Delta G = -41198.66 \text{ J}$$

$$\Delta H = -n F \left[E^\circ_{\text{celda}} - T \left(\frac{d E_{\text{celda}}}{d T} \right) \right]$$

$$\Delta H = -2 \frac{\text{e}^-}{\text{mol}} \times 96484 \frac{\text{C}}{\text{e}^-} \left[0.2135 \text{ V} - (298.15 \text{ K}) (-1.73 \times 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K}}) \right]$$

$$\Delta H = - 51155.93 \text{ J}$$

$$\Delta S = n F \left(\frac{d E_{cell}}{dT} \right)$$

$$\Delta S = 2 \frac{\text{eq}}{\text{mol}} \times 96484 \frac{\text{C}}{\text{eq}} \times (-1.73 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1})$$

$$\Delta S = -33.383 \text{ J K}^{-1}$$

IV.03. Calcular la energía y el voltaje mínimos necesarios para efectuar electroquímicamente la reacción:



a $T = 300 \text{ K}$, y conociendo los siguientes datos:

$$S_{\text{H}_2}^{300\text{K}} = 130.54 \text{ J/molK} \quad S_{\text{O}_2}^{300\text{K}} = 205.016 \text{ J/molK} \quad S_{\text{H}_2\text{O}}^{300\text{K}} = 69.87 \text{ J/molK}$$

decir, además en que sentido es espontánea la reacción y porqué?

SOLUCION:

$$\Delta S = 130.54 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + \frac{205.016}{2} \frac{\text{J}}{\text{molK}} - 69.87 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

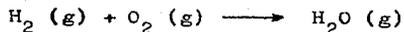
$$\Delta S = 163.178 \text{ J/molK}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 284512 - (300 \times 163.178) = 235558.6 \text{ J/mol}$$

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} = - \frac{235558.6 \text{ J/mol}}{2 \times 96484 \text{ C mol}^{-1}} = -1.201$$

La reacción es espontánea de derecha a izquierda (tal - como ocurre en la celda de combustión $\text{O}_2\text{-H}_2$ pues es la que tiene un ΔG negativo, y por lo tanto el potencial de la pila respectiva resultará positivo.

IV.04. Calcular la variación de energía libre ΔG° de la siguiente reacción a 25°C



$$\Delta H_{298.15\text{K}}^\circ = -241835.2 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 130.66 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ = 188.82 \text{ J/K}$$

$$S_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ = 205.25 \text{ J/K}$$

SOLUCION:

$$\Delta G_{298.15\text{K}}^\circ = \Delta H_{298.15\text{K}}^\circ - T\Delta S_{298.15\text{K}}$$

$$\Delta S_{298.15}^\circ = \sum_{\text{prod}} S_{298.15\text{K}}^\circ - \sum_{\text{reac}} S_{298.15\text{K}}^\circ$$

$$\Delta S_{298.15}^\circ = -147.09 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_{298.15}^\circ = -241835.2 + 298.15 \times (-147.09)$$

$$\Delta G_{298.15}^\circ = -285690 \text{ J/mol}$$

IV.05. Calcular la actividad a 25°C de soluciones 0.01 molar de HCl, ZnCl₂ y ZnSO₄.

SOLUCION:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$\mu_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} [0.01 (1)^2 + 0.01 (1)^2] = 0.01 \quad \sqrt{\mu} = 0.1$$

$$\mu_{\text{ZnCl}_2} = \frac{1}{2} [0.01 (2)^2 + 2 \times 0.01 (1)^2] = 0.03$$

$$\sqrt{\mu} = 0.1732$$

$$\mu_{\text{ZnSO}_4} = \frac{1}{2} [0.01 (2)^2 + 0.01 (2)^2] = 0.04$$

$$\sqrt{\mu} = 0.20$$

Basándonos en la ley de Debye-Hückel, tenemos:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{donde:} \quad A = 0.509$$

$$\log_{\text{HCl}} \gamma_{\pm} = \frac{-0.509 (1)(0.1)}{1 + 0.1} = -0.0462 \quad \gamma = 0.899$$

$$\log_{\text{ZnCl}_2} \gamma_{\pm} = \frac{-0.509 (2)(0.1732)}{1 + 0.1732} = -0.1502 \quad \gamma = 0.7076$$

$$\log \gamma_{\text{ZnSO}_4}^{\pm} = \frac{-0.509 (4)(0.20)}{1 + 0.20} = -0.3393$$

$$\gamma^{\pm} = 0.4577$$

ahora, calculamos la actividad

$$a = \gamma c$$

$$a_{\text{HCl}} = 0.899 \times 0.01 = 0.00899$$

$$a_{\text{ZnCl}_2} = 0.7076 \times 0.01 = 0.007076$$

$$a_{\text{ZnSO}_4} = 0.4577 \times 0.01 = 0.004577$$

IV.06. El coeficiente de actividad media de una solución de cloruro de Zinc 0.005 M a 25°C es 0.789. Determinar si la Ley límite de Debye-Hückel puede ser aplicada a la solución de cloruro de zinc con la concentración antes mencionada.

SOLUCION:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$\mu_{\text{ZnCl}_2} = \frac{1}{2} [0.005 \times 2^2 + 2 \times 0.005 (1)^2]$$

$$\mu_{\text{ZnCl}_2} = 0.015$$

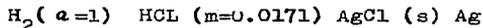
El coeficiente de actividad será:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-0.509 (2)(1)\sqrt{0.015}}{1 + \sqrt{0.015}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.111$$

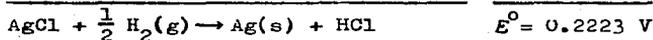
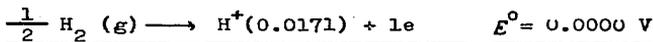
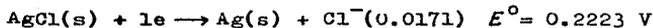
$$\gamma_{\pm} = 0.7744$$

IV.07. En la siguiente celda el potencial a 25°C es 0.43783 V
 Buscar γ_{\pm} para HCl.



SOLUCION:

Reacciones que se llevan a cabo:



de la ecuación de Nernst tenemos:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Ag}}}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a [\text{H}^+] a [\text{Cl}^-]$$

$$a_{\text{sólido}} \cong 1 \quad a_{\text{H}_2} = 1 \text{ a bajas presiones}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\pm}^2 [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]$$

despejando:

$$-\ln \gamma_{\pm}^2 = \frac{E - E^\circ}{RT} (nF) + \ln [\text{HCl}]^2$$

$$-\ln \gamma_{\pm}^2 = \frac{(0.43783 - 0.2223)V}{8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298.15 \text{K}} \times 1 \frac{\text{eq}}{\text{mol}} \times 96484 \frac{\text{C}}{\text{eq}} +$$

$$\ln (0.0171)^2$$

$$-\ln \gamma_{\pm}^2 = 8.39436 + (-8.13735) = 0.2570$$

$$\gamma_{\pm}^2 = 0.7733$$

$$\gamma_{\pm} = 0.8793$$

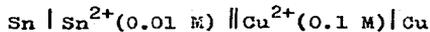
IV.08. Para la reacción de oxido-reducción:



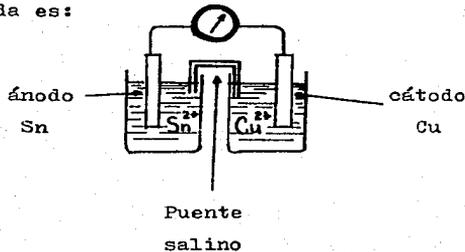
con una concentración: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ y $[\text{Sn}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$, diga ¿Cuál sería el diagrama de la celda galvánica?, dibújela.

SOLUCION:

Tomando en cuenta los potenciales de reducción, sabemos que el Cu^{2+} se reduce y el Sn se oxida, por lo tanto el diagrama es:

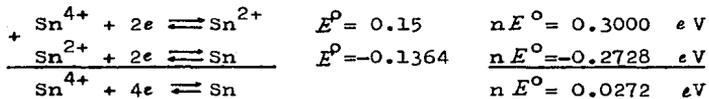


y la celda es:



IV.09.A partir de los valores de E° para la semicelda ---
 Sn^{2+} , Sn y Sn^{4+} , Sn^{2+} , calcular E° para el sistema -
 Sn^{4+} , Sn.

SOLUCION:

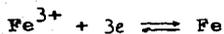


En la semirreacción final $n = 4$ y, por lo tanto,

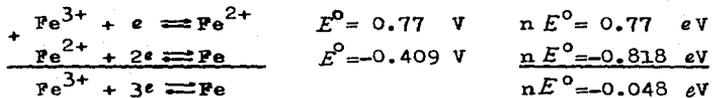
$$E^{\circ} = \frac{0.0272 \text{ eV}}{4e}$$

$$E^{\circ} = 0.0068 \text{ V}$$

IV.10. A partir de los datos del Apéndice II, calcúlese el valor de E° correspondiente a la semirreacción:



SOLUCION:

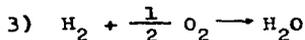
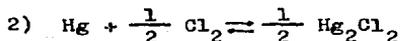
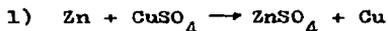


En la semirreacción final $n = 3$ y, por lo tanto,

$$E^{\circ} = \frac{-0.048 \text{ eV}}{3e}$$

$$E^{\circ} = -0.016 \text{ V}$$

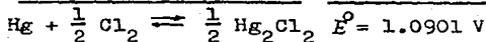
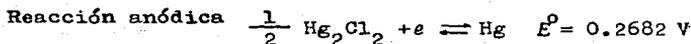
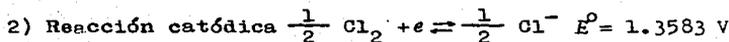
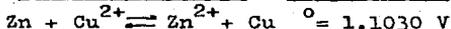
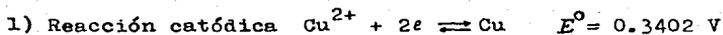
IV.11. Las reacciones que siguen han sido sugeridas como posibles fuentes de energía (ya sea como celdas de combustión o como baterías) para impulsar un automóvil eléctrico experimental:

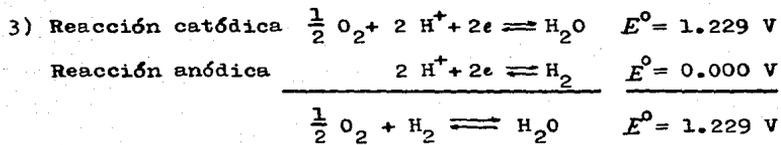


Suponiendo que estas reacciones han de ejecutarse a 25°C y en solución acuosa, determinar:

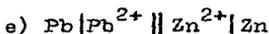
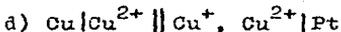
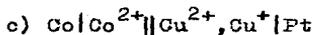
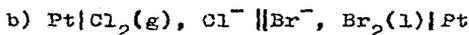
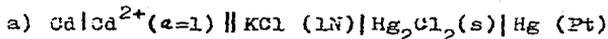
- Reacción anódica y catódica de la pila.
- Determinar E° de la pila.

SOLUCION:



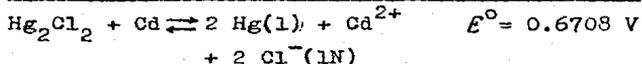
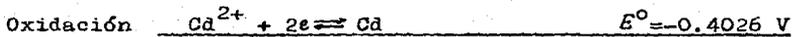
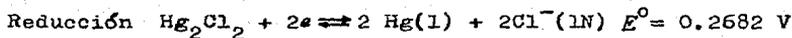


IV.12. Escribir las reacciones que se llevan a cabo en el cátodo y en el ánodo y encontrar E° para cada una de las siguientes celdas:

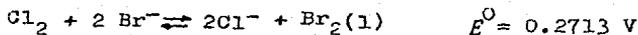
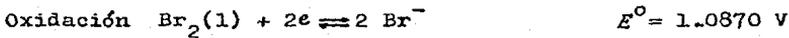
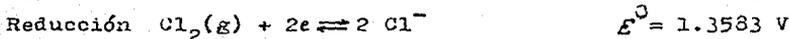


SOLUCION:

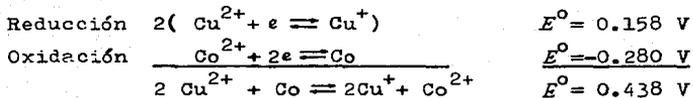
a)



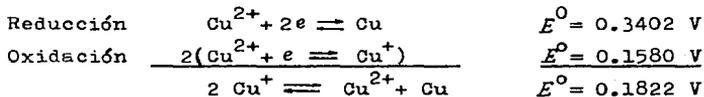
b)



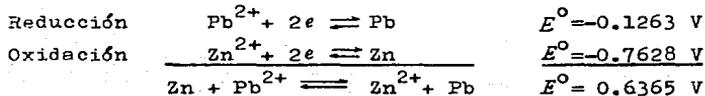
c)



d)

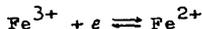


e)



IV.13. Un electrodo de Pt pulido se sumerge en una solución parcialmente oxidada de sal ferrosa y la solución se conecta a través de un puente salino a un electrodo de calomel saturado. Si la fem de la pila a 25°C es de 486 mV, determinar el % de sal ferrosa oxidada.

SOLUCION: Los valores de E° se toman del apéndice II.



$$E_{\text{pila}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - E_{\text{calomel}}^{\circ}$$

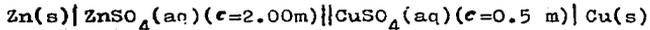
$$0.486 = 0.770 \text{ V} - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 0.2415 \text{ V}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{0.486 \text{ V} - 0.770 \text{ V} + 0.2415 \text{ V}}{0.0591}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = -0.7191$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.1909 \quad \therefore 19.09\% \text{ de sal ferrosa oxidada.}$$

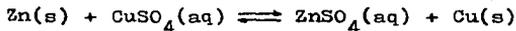
IV.14. Suponiendo que las actividades son iguales a las concentraciones, determine la fem de la celda:



a 25°C y teniendo en cuenta que $E_{\text{celda}}^{\circ} = 1.100 \text{ V}$.

SOLUCION:

La reacción química de la celda es:



y la ecuación de Nernst para la celda es:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu(s)}} a_{\text{ZnSO}_4(\text{aq})}}{a_{\text{Zn(s)}} a_{\text{CuSO}_4(\text{aq})}}$$

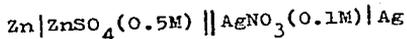
$n = 2$ y $a_{\text{Cu(s)}} = a_{\text{Zn(s)}} = 1$. Por lo tanto, podemos escribir:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ZnSO}_4(\text{aq})}}{a_{\text{CuSO}_4(\text{aq})}}$$

$$E_{\text{celda}} = 1.100 \text{ V} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{2.00}{0.50}$$

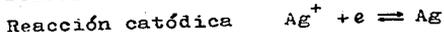
$$E_{\text{celda}} = 1.0822 \text{ V}$$

IV.15. En la pila



determine cuales son las reacciones en el ánodo y en el cátodo y cuál es su fem.

SOLUCION:



La fem de la pila será igual a:

$$E = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}$$

tomando los valores del apéndice II, tenemos:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + 0.0591 \log 0.1$$

$$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.7996 + 0.0591 \log 0.1$$

$$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.7405 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} + \frac{0.0591}{2} \log 0.5$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.7628 + 0.02955 \log 0.5$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.7716 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}} = 0.7405 \text{ V} - (-0.7716 \text{ V})$$

$$E_{\text{pila}} = 1.5121 \text{ V}$$

IV.16. Si se considera arbitrariamente que, al dar principio la electrólisis, la concentración de iones Zn cerca de la superficie del electrodo disminuye a 0.9 M, y la de los iones cobre aumenta a 1.1 M, el potencial de cada media reacción será:

SOLUCION:

Para el sistema Zn^{2+}, Zn

$$E_{Zn^{2+}, Zn} = E_{Zn^{2+}, Zn}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{+n}]}$$

$$E_{Zn^{2+}, Zn} = -0.7628 \text{ V} + \frac{0.0591}{2} \log 0.9$$

$$E_{Zn^{2+}, Zn} = -0.7641 \text{ V}$$

El potencial de la solución original (1M) es:

$$E_{Zn^{2+}, Zn} = -0.7628 \text{ V} + \frac{0.0591}{2} \log 1 = -0.7628 \text{ V}$$

$$E_{Zn^{2+}, Zn} = -0.7641 \text{ V} - (-0.7628 \text{ V})$$

$$E_{Zn^{2+}, Zn} = -0.0013 \text{ V}$$

es la diferencia de potenciales entre la concentración de los iones en la superficie del electrodo y la solución original, o sea, la polarización por concentración.

Para el sistema $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$

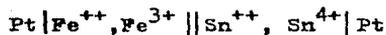
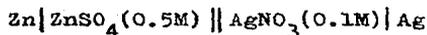
$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = 0.3402\text{V} + \frac{0.0591}{2} \log 1.1$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = 0.3414 \text{ V}$$

El potencial de la celda es por lo consiguiente

$$0.3414 \text{ V} - (-0.7641 \text{ V}) = 1.1055 \text{ V}$$

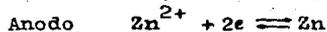
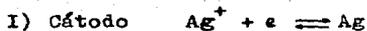
IV.17. Dadas las siguientes pilas, determinar cuales son las reacciones que ocurren en el cátodo, en el ánodo y la fem:



consideréense los valores de E° presentados en el Apéndice II.

SOLUCION:

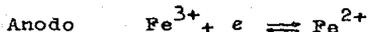
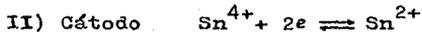
Reacciones que se llevan a cabo:



Basándonos en la ecuación de Nernst tenemos:

$$E_{\text{pila}} = \left[E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\circ + 0.0591 \log 0.1 \right] - \left[E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^\circ + \frac{0.0591}{2} \log 0.5 \right]$$

$$E_{\text{pila}} = 1.5121 \text{ V}$$



A partir de la ecuación de Nernst, tenemos:

$$E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}} = E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = 0.17955 \text{ V}$$

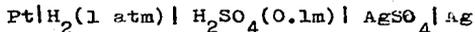
$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0.7109 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}$$

$$E_{\text{pila}} = 0.53135 \text{ V}$$

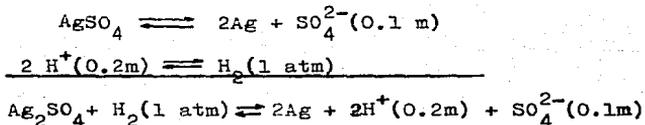
IV.18. Para la celda



E y E° son 0.7 y 0.63 V a 25°C , respectivamente. Calcular la diferencia ($E - E^\circ$) a 35°C . (No tomar en cuenta ningún problema con la no idealidad).

SOLUCION:

La reacción de la celda es



y la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]}{P_{\text{H}_2}}$$

el término del \ln no cambia con la temperatura así que $E - E^\circ$ es proporcional a T .

$$\frac{(E - E^\circ)_{298}}{(E - E^\circ)_{308}} = \frac{298}{308}$$

$$\text{y } (E - E^\circ)_{308\text{K}} = (0.7 - 0.63) \times (308/298) = 0.072 \text{ V}$$

IV.19. Calcular el potencial de electrodo $\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}$ en una solución a 25°C en la cual $a_{\text{SO}_4} = 1$.

SOLUCION:

$$E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}}^\circ + \frac{0.0591}{n} \log (a_{\text{Pb}^{2+}})_{\text{sat}}$$

$$K_{\text{PbSO}_4} = (a_{\text{SO}_4})(a_{\text{Pb}^{2+}})_{\text{sat}}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}}^\circ + \left[\frac{RT}{nF} \ln K_{\text{PbSO}_4} \right] - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{SO}_4}$$

De los Apéndices II, obtenemos:

$$K_{\text{PbSO}_4} = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}}^\circ = -0.1263 \text{ V}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}} = -0.1263 \text{ V} + \left[\frac{0.0591}{2} \log 1.6 \times 10^{-8} \right] - \frac{0.0591}{2} \log 1$$

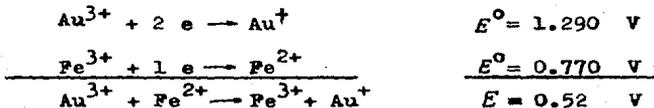
$$E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}} = -0.3566 \text{ V}$$

IV.21. Usando los datos siguientes, calcular K para la reacción



SOLUCION:

Reacciones que se llevan a cabo:



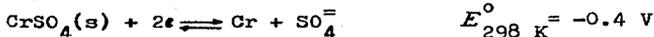
$$\log K = \frac{n FE}{2.303 RT}$$

$$\log K = \frac{2 \frac{\text{eq}}{\text{mol}} \times 96484 \text{ C/mol}^{-1} \times 0.52 \text{ V}}{8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298.15 \text{ K} \times 2.303}$$

$$\log K = 17.62$$

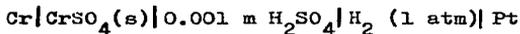
$$K = 4.1686 \times 10^{17}$$

IV.20.A partir de los siguientes datos:



K_{ps} para CrSO_4 es 10^{-6} a 25°C .

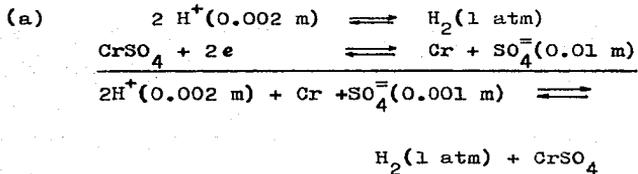
a) Escribir la reacción de la celda para



b) Calcular la fem de esta celda a 25°C , usando los coeficientes de actividad de la ley de Debye-Hückel.

c) Calcular la fem de esta celda a 25°C , no tomar en cuenta los coeficientes de actividad.

SOLUCION:



(b) Para facilitar más el cálculo, primero se resuelve el inciso (c).

La ecuación de Nernst es:

$$E = E^{\circ}_{\text{CrSO}_4 | \text{Cr}, \text{SO}_4} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4]} \quad (\text{A})$$

$$E = -0.4 + \frac{0.0591}{2} \log (0.002)^2 (0.001)$$

$$E = -0.648 \text{ V}$$

b) Incluyendo en la ecuación (A) los coeficientes de actividad, tenemos:

$$E = -0.648 \text{ V} + \frac{0.0591}{2} \log (\gamma_{\text{H}^+})^2 (\gamma_{\text{SO}_4})$$

$$E = -0.648 \text{ V} + 0.02955 \times 3 \log \gamma_{\pm}$$

de la Ley límite de Debye-Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 z_+ z_- \sqrt{\mu}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 \times 2 \times 1 \sqrt{\mu}$$

en este caso

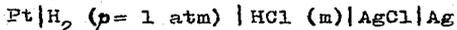
$$\sqrt{\mu} = \frac{1}{2} (0.002 \times 1 + 0.001 \times 4) = 0.003$$

por lo que:

$$E = -0.648 - 0.02955 \times 3 \times 0.5091 \times 2 \sqrt{0.003}$$

$$E = -0.6529 \text{ V}$$

IV.22. Se midió la fem de la celda galvánica



a varias temperaturas como una función de la concentración de ácido clorhídrico. La tabla I da los valores medidos a una temperatura de 85°C y los valores del coeficiente de actividad calculados para las diferentes concentraciones de la ecuación de Debye-Hückel

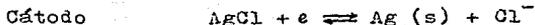
TABLA I

concentración (<i>c</i>)	fem (<i>V</i>)	Coefficiente de actividad γ_{\pm}
0.00992	0.46580	0.8930
0.02479	0.41283	0.8488
0.04959	0.37356	0.8080
0.07438	0.35070	0.7838
0.09918	0.33459	0.7652

Determine el potencial estándar del electrodo de cloruro de plata a una temperatura de 85°C .

SOLUCION:

Reacciones que se llevan a cabo:



Los potenciales para estas reacciones son:

$$E_{\text{AgCl}} = E^{\circ}_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{H}_2} = - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

La fem resultante de la celdas es:

$$E = (E_{\text{AgCl}})_{\text{red}} - (E_{\text{H}_2})_{\text{ox}}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Tomando en cuenta la ley límite de Debye-Hückel

$$E = E^{\circ}_{\text{AgCl}} - 2 \frac{RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} - 2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$E^{\circ}_{\text{AgCl}} = E + 2 \frac{RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} + 2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

Para la primera concentración de AgCl a 85°C es

$$E^{\circ}_{\text{AgCl}} = 0.46580 + \frac{2 \times 8.314 \times 385.15}{96484} 2.303(\log 0.00992 + \log 0.8930)$$

Los valores calculados son:

c	E°
0.00992	0.17404
0.02479	0.17445
0.04959	0.17495
0.07438	0.17524
0.09918	0.17541

El valor de E°_{AgCl} se obtiene por extrapolación a con centración cero.

El valor extrapolado es 0.17426 V.

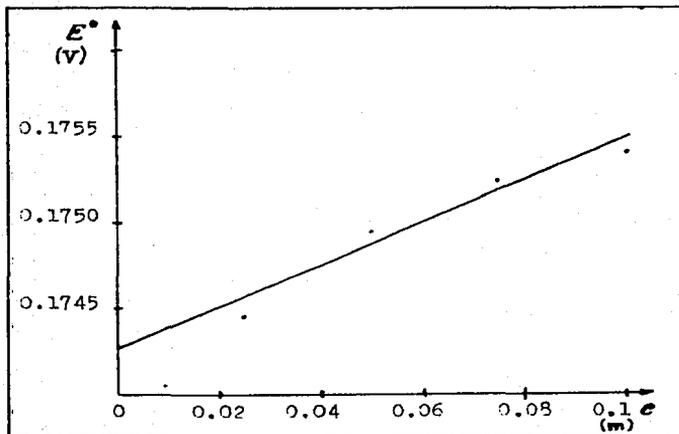
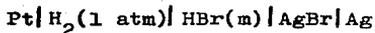


Fig. IV.01.

IV.23. Hetzer, Robinson y Bates [J. Phys. Chem., 66, 1423 --- (1962)] obtuvieron los siguientes potenciales a 25°C correspondientes a la pila



c	E
0.005125	0.34594
0.010021	0.31265
0.015158	0.29225
0.025330	0.26718
0.030060	0.25901

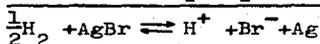
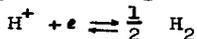
Calcúlese el valor de E° correspondiente a esta pila a 25°C.

SOLUCION:

Reacción de reducción



Reacción de oxidación



$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_+ a_-)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_+ c)^2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln (\gamma_{\pm} c)$$

$$E = E^{\circ} - 2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - 2 \frac{RT}{F} \ln c$$

Cuando $c \rightarrow 0$ $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ $2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \rightarrow 0$

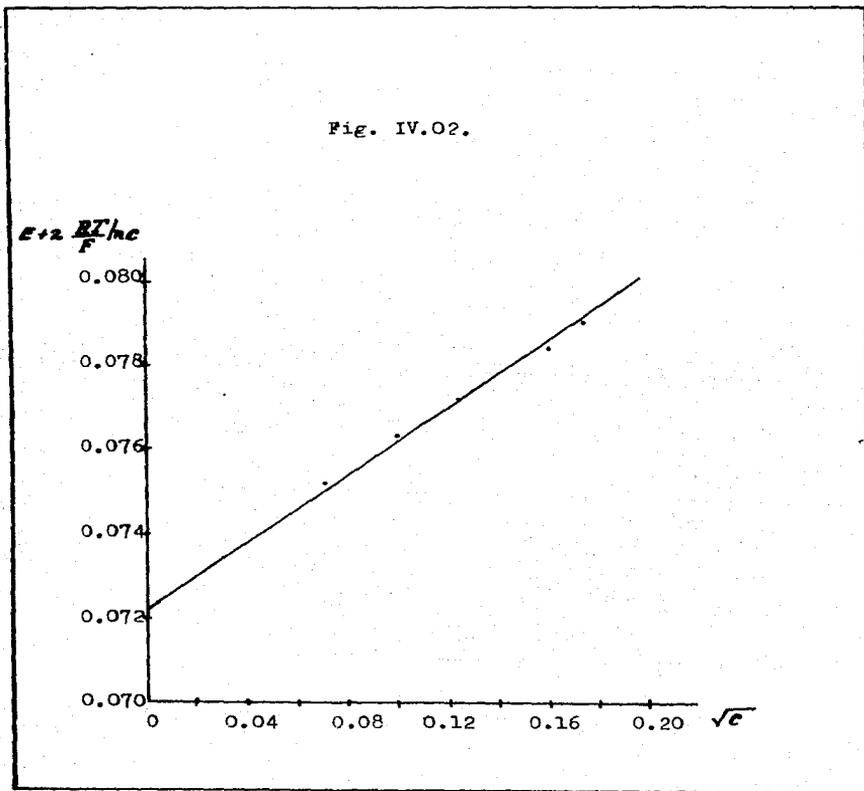
$$E^{\circ} = \lim_{\sqrt{c} \rightarrow 0} \left[E + \left(2 \frac{RT}{F} \right) \ln c \right]$$

Representando $E + \left(2 \frac{RT}{F} \right) \ln c$ en función de \sqrt{c} y ex trapolando para $\sqrt{c} = 0$ obtenemos:

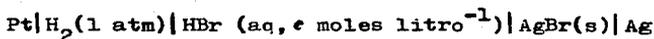
c	$E + \left(2 \frac{RT}{F} \right) \ln c$	\sqrt{c}
0.005125	0.07522	0.07158
0.010021	0.07635	0.10010
0.015158	0.07720	0.12311
0.025330	0.078489	0.15915
0.030060	0.079108	0.17337

$E^{\circ} = 0.07220$ V (Hetzler y otros obtuvieron 0.07106 V).

Fig. IV.02.



IV.24. Se observaron las siguientes fem reversibles correspondientes a la pila galvánica, a 25°C,



	(1)	(2)	(3)
10^4	4.042	8.444	37.19
E (V)	0.47381	0.43636	0.36173

(a) Escribir la ecuación correspondiente al proceso de la pila.

(b) A partir de los datos de cada una de las disoluciones (1) y (2), considerados separadamente, calcúlese el valor de E° correspondiente a la pila de acuerdo con la ley límite de Debye-Hückel. Supóngase que la molalidad y la molaridad son iguales.

(c) Mediante un gráfico obtenido mediante los resultados (b) estímesese el valor real de E° .

(d) Calcúlese el coeficiente de actividad iónica media del HBr en la disolución (3) a partir de (i) datos experimentales y (ii) de la ley límite de Debye-Hückel.

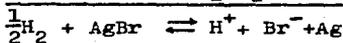
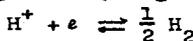
SOLUCION:

a)

Reacción de reducción



Reacción de oxidación



b)
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln (a_{H^+} a_{Br^-})$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$

$$E = E^{\circ} - 2 \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\pm} c)$$

despejando E° , tenemos:

$$E^{\circ} = E + 2 \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\pm} c)$$

$$E^{\circ} = E + 0.1182 (\log \gamma_{\pm} + \log c) \quad (A)$$

recordando la ley límite de Debye-Hückel,

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 z_+ z_- \sqrt{c}$$

Sea: $E^{\circ'} = E - 0.06017 \sqrt{c} + 0.1182 \log c$

Según la ley límite $E^{\circ'} = E^{\circ}$

(1)

(2)

$$E^{\circ'} \text{ (V)}$$

0.07150

0.07133

c) El valor de $E^{\circ} = 0.071655 \text{ V}$

a) De la ecuación (A), despejamos $\log \gamma_{\pm}$

$$(i) \quad \log \gamma_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E - 0.1182 \log c}{0.1182}$$

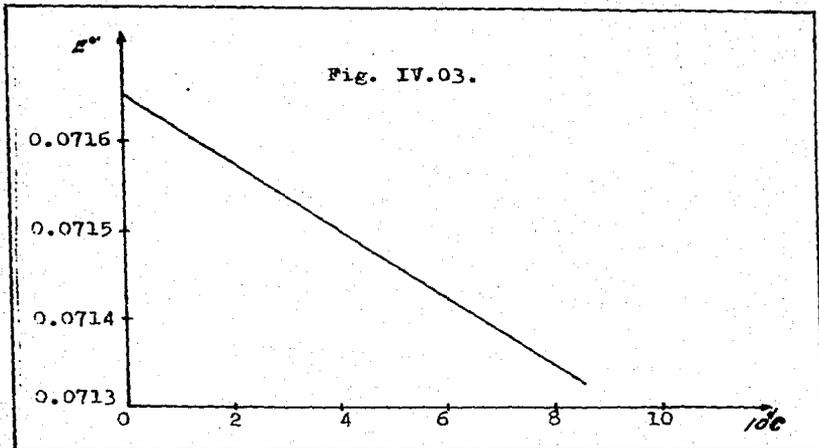
$$\log \gamma_{\pm} = - 0.0245$$

$$\gamma_{\pm} = 0.945$$

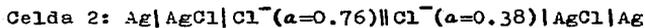
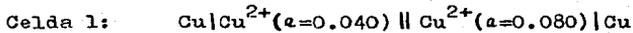
$$(ii) \quad - \log \gamma_{\pm} = -0.5091 \quad 37.19 \times 10^{-4}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.03104$$

$$\gamma_{\pm} = 0.931$$



IV.25. Calcular los potenciales de las siguientes celdas de concentración a 25°C:



SOLUCION:

La celda 1 es reversible con respecto a los cationes por lo que utilizamos la ecuación:

$$E_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

$$E_{\text{celda}} = \frac{0.0591}{2} \ln \frac{0.080}{0.040}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.0089 \text{ V}$$

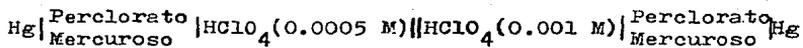
La celda 2 es reversible con respecto a los aniones por consiguiente, tenemos:

$$E_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$E_{\text{celda}} = \frac{0.0591}{1} \ln \frac{0.76}{0.38}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.0178 \text{ V}$$

IV.26. Calcular el potencial de la siguiente celda:



tomando en cuenta que $t_+ = 0.6$

SOLUCION:

$$E = 2 t_+ \frac{RT}{n F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

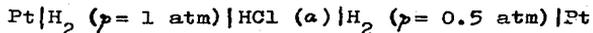
donde: c_1 = más concentrado
 c_2 = menos concentrado

sustituyendo valores, tenemos:

$$E = 2 \times 0.6 \times 0.0591 \log \frac{0.001}{0.0005}$$

$$E = 0.2134$$

IV.27. Expresar la reacción de la celda y calcular la fem -
de la siguiente celda sin transferencia



SOLUCION:

La reacción de la celda es:



Y la fem la obtenemos por medio de la siguiente ecuación:

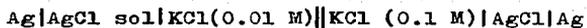
$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

donde p_1 = presión más alta
 p_2 = presión más baja

$$E = \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.5}$$

$$E = 0.0088$$

IV.28. Calcular el potencial de la siguiente celda:



teniendo en cuenta que $t^- = 0.6$

SOLUCION:

$$E = 2 t^- + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

donde c_1 = más concentrado

c_2 = menos concentrado

sustituyendo valores, tenemos:

$$E = 2 \times 0.4 \times 0.0591 \log \frac{0.1}{0.01}$$

$$E = 0.04728$$

APENDICE I

CONDUCTIVIDADES IONICAS EN DILUCION INFINITA A 25°C
($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$)

Cati6n	λ_+°	Ani6n	λ_-°
H ⁺	349.80	OH ⁻	197.80
Li ⁺	38.66	Cl ⁻	76.35
Na ⁺	50.11	Br ⁻	78.20
K ⁺	73.52	I ⁻	76.90
Rb ⁺	77.80	NO ₃ ⁻	71.44
Cs ⁺	77.30	ClO ₃ ⁻	64.60
Ag ⁺	61.92	BrO ₃ ⁻	55.80
Tl ⁺	74.70	IO ₃ ⁻	40.50
NH ₄ ⁺	73.40	ClO ₄ ⁻	67.30
(CH ₃) ₄ N ⁺	45.00	IO ₄ ⁻	54.50
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.06	HCO ₃ ⁻	44.50
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.50	Acetato ⁻	40.90
$\frac{1}{2}$ Sr ²⁺	59.46	Benzoato ⁻	32.30
$\frac{1}{2}$ Ba ²⁺	63.64	Picrato ⁻	30.40
$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺	54.00	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄ ²⁻	24.00
$\frac{1}{2}$ Zn ²⁺	53.00	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	80.00

APENDICE II

POTENCIALES DE ELECTRODO ESTANDAR EN SOLUCION ACUOSA A 25°C EN V.

Reacción	Potencial, V
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0.7996
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.0713
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1519
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.3420
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al} \text{ (0.1 NaOH)}$	-1.7060
$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1.68
$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$	1.29
$\text{-benzoquinone} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{hydroquinone}$	0.6992
$\text{Br}_2 \text{ (aq)} + 2e = 2 \text{Br}^-$	1.0870
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.7600
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0.4026
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd(Hg)}$	-0.3521
$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+} \text{ (1 H}_2\text{SO}_4\text{)}$	1.44

Reacción	Potencial, V
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e} = 2 \text{Cl}^-$	1.3583
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0.28
$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+} \quad (3 \text{ HNO}_3)$	1.842
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}$	-0.557
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e} = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	0.522
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{CN}^- + \text{e} = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1.12
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	0.158
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0.3402
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}(\text{Hg})$	0.345
$\text{Eu}^{3+} + \text{e} = \text{Eu}^{2+}$	-0.43
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{HF}$	3.03
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0.409
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+} \quad (1 \text{ HCl})$	0.770
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \quad (1 \text{ H}_2\text{SO}_4)$	0.69
$2 \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.0000
$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.8277

Reacción	Potencial, V
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$2 \text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	0.905
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2 \text{Hg}$	0.7961
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	0.2682
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^- \text{ (sat'd, KCl)}$	0.2415
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$	0.0984
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2 \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.6158
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2 \text{I}^-$	0.535
$\text{I}_3^- + 2 \text{e} = 3 \text{I}^-$	0.5338
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2.924
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.375
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1.029
$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.208
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.491
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2.7109
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0.23
$\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{e} = \text{Ni} + 2 \text{OH}^-$	-0.66

Reacción	Potencial, V
$O_2 + 2 H^+ + 2e = H_2O_2$	0.682
$O_2 + 4 H^+ + 4e = 2 H_2O$	1.229
$O_2 + 2 H_2O + 4e = 4 OH^-$	0.401
$O_3 + 2 H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.1263
$Pb^{2+} + 2e = Pb(Hg)$	-0.1205
$PbO_2 + 4 H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2 H_2O$	1.46
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2 H_2O$	1.685
$PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$	-0.356
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	0.83
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1.2
$PtCl_4^{2-} + 2e = Pt + 4 Cl^-$	0.73
$PtCl_6^{2-} + 2e = PtCl_4^{2-} + 2 Cl^-$	0.74
$S + 2e = S^{2-}$	-0.508
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0.1364
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0.15
$Tl^+ + e = Tl$	-0.3363
$Tl^+ + e = Tl(Hg)$	-0.3338
$Tl^{3+} + 3e = Tl^+$	1.247

Reacción	Potencial, V
$U^{3+} + 3e = U$	-1.8
$U^{4+} + e = U^{3+}$	-0.61
$UO_2^+ + 4 H^+ + e = U^{4+} + 2 H_2O$	0.62
$UO_2^{2+} + e = UO_2^+$	0.062
$V^{2+} + 2e = V$	-1.2
$V^{3+} + e = V^{2+}$	-0.255
$VO^{2+} + 2 H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	0.337
$VO_2^+ + 2 H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$	1.00
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0.7628
$ZnO_2^{2-} + 2 H_2O + 2e = Zn + 4 OH^-$	-1.216

BIBLIOGRAFIA.

1. Adam, N.K., Physical Chemistry, At the Clarendon Press, Oxford, 1956.
2. Adamson, W.A., Understanding Physical Chemistry, 3a Ed. Menlo Park, California, 1980.
3. Atkins, P.W., Physical Chemistry, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1978.
4. Ayres, H.G., Análisis Químico Cuantitativo, Harla, México, 1970.
5. Bard, A.J. Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, U.S.A., 1980.
6. Bares, J., Cestimer, C., Vojtech, F., Collection of Problems in Physical Chemistry, Pergamon Press, Oxford, - 1962.
7. Barrante, R.J., Physical Chemistry for the life Sciences, Prentice Hall Inc., U.S.A., 1977.
8. Barrow, G.M., Physical Chemistry, 4a. Ed., Mc Graw Hill Tokio, 1979.
9. Brescia, F., Stanley, M., Pellegrini, F.C., Stambler, S. Química, Interamericana, México, 1977.
10. Castellan, W.G., Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, U.S.A., 1974.
11. Castellan, W.G., Fisicoquímica Problemas resueltos por - Garritz, A.R., Costas, B.M., Gázquez, M.J.L., Fondo Educativo Interamericano, México, 1981.
12. Crockford, H.D., Fundamentos de Fisicoquímica, Continental México, 1971.
13. Daniels, F., Alberty, A.R., Fisicoquímica, Compañía editorial Continental, S.A., México, 1970.
14. Dole, M., Principios de Electroquímica, Alhambra, México, 1952.

15. Fontana, S., Norbis, M., Química General Universitaria Teoría y problemas, Fondo Educativo Interamericano, México, 1983.
16. Glasstone, S., Textbook of Physical Chemistry, 2a. Ed., D. Van Nostrand Co., N.Y., 1953.
17. Guerasimov, Y.A., Curso de Química Física, MIR, Moscu, 1971.
18. Hawes, B.W.V., Davies, N.H., Calculations in Physical - Chemistry, The English University Press LTD, England, - 1964.
19. Hepler, L.G., Principios de Química, Reverté, Barcelona, 1968.
20. Labowitz, C.L., Arents, S.J., Fisicoquímica. Problemas y soluciones. Editorial A.C., Madrid, 1974.
21. Levine, N.J., Fisicoquímica, Mc. Graw Hill Latinoamericana S.A., Colombia, 1981.
22. Levine, N.J., Physical Chemistry, Student/Instructors -- Solution Supplement to Accompany, Mc Graw Hill Book Co. N.Y., 1978.
23. Luder, W.F., Shepard, A.A., Vernon, R.A., Química General Alhambra S.A., España, 1967.
24. Mac Innes, A.D., The Principles of Electrochemistry, Dover Publications, INC., N.Y., 1961.
25. Mansfield, D., Electrochemistry, Heinemann Educational -- Books, Great Britain, 1974.
26. Maron, H.S., Fisicoquímica Fundamental, Limusa, México, 1978.
27. Marwin, K.K., Physical Chemistry, Marcel Dekker Inc., U.S. A., 1979.
28. Mee, A.J., Physical Chemistry, Heinemann Educational Books

- LTD., Great Britain, 1965.
29. Metz, C.R., Fisicoquímica, Mc. Graw Hill Latinoamericana, S.A., México, 1977.
 30. Milazzo, G., Electrochemistry, Elsevier Publishing Co., - Amsterdam, 1963.
 31. Moore, W.J., Physical Chemistry, 4a. Ed., Englewood Cliff Prentice Hall, 1972.
 32. Pauling, L., Química General, Aguilar, España, 1977.
 33. Pecson, L.R., Shields, L.D., Métodos Modernos de Análisis Químicos, Limusa, México, 1973.
 34. Saunders, L., Fisicoquímica, Ed. El Manual Moderno, S.A., México, 1978.
 35. Sheenan, W.F., Chemistry a Physical Approach, Allynand -- Bacon, Boston, 1964.
 36. Sienko, M.J., Plane, R.A., Química, Ed. Aguilar, España, - 1967.
 37. Sillén, L.G., Problems in Physical Chemistry, Prentice --- Hall, INC. Englewod Cliffs, N.J., 1952.
 38. Snyder, M.K., Química estructuras y reacciones, Compañía - Editorial Continental, S.A., México, 1971.
 39. Smith, A., Campbell, K., Applied Physical Chemistry Pro---blems, Mc. Graw Hill, London, 1968.
 40. Wallwork, S.G., Physical Chemistry, 3a. Ed., Longman, ---- Gran Bretaña, 1977.
 41. Watty, B.M., Química Analítica, Alhambra Mexicana, México, 1982.

ARTICULOS.

42. Journal of Chemical Education, Recent Developments concern-
ing the signs of electrode potentials, Light, S.T., Béthu
ne, A.J., 34, 9, (1957).

43. Official Journal of the International Union of Pure and Applied Chemistry, Manual of Symbols and Terminology -- for Physicochemical Quantities and Units, M.L. Mc ---- Glashan, 51, 1. 5621, 25, 28, 29, 35 (1979).
44. Journal of the American Chemical Society, Manual of --- Physico-Chemical Symbols and Terminology, J.A. Christian sen, 82, 5517, (1960).

FE DE ERRATAS.

DICE	DEBE DECIR	PAGINA	REGLON
esotópicos	isotópicos	26	7
cuestión	cuestión	92	18
puede	pueden	93	13
IV.21.	IV.20 .	129	1
IV.20	IV.21.	130	1