

## Gai 5. OREKA ELEKTROKIMIKOAK

1. Azaldu zer gertatuko den hurrengo kasuetan:
  - 1.- Ag-zko ziri bat  $\text{ZnSO}_4$ -aren disoluzio batean sartzean.
  - 2.- Iodo  $\text{NaBr}$ -aren disoluzio batean.
  - 3.- Zn zati bat  $\text{NiSO}_4$  disoluzio batean sartzean.
  - 4.-  $\text{KI}$ -aren disoluzio batean  $\text{Cl}_2$  burbuiaraztean.
  - 5.- Potasio dikromatozko disoluzio bat, estainu(II) sulfatozko beste disoluzio batekin, ingurune azidoan nahastean.
  - 6.- Sodio metala  $\text{NaCl}$  disoluzio bati botatzean.

*Datuak: Erredukzio Potentzialeko Taulak*

2. Elektrodo bi hauek emanik  $\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}/\text{Pt}$   $\epsilon^0 = 0.150 \text{ V}$ ;  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $\epsilon^0 = 0.799 \text{ V}$ :
  - a.- Baldintza estandarretan osa daitekeen pila galbanikoa idatz, esanez:
    - 1.- Zein den anodoa eta zein katodoa
    - 2.- Pila gertatzen diren erreakzioak
  - b.- Pila galvanikoa honi  $0.800 \text{ V}$ -tako boltaia bat emanez, esan arrazonatuz:
    - 1.- Gertatzen diren erreakzioak.
    - 2.- Zein den polo positiboa eta zein polo negatiboa
    - 3.- Zein direkziotan zirkulatzen duten elektroaiak.
3. Ondoko erreakzioak gertatzen diren pila galbanikoak idatzi, kasu bakoitzean zera adieraziz;
  - a.- Zein den agertzen den erreakzioa erdielementu anodikoan eta zein katodikoan.
  - b.- Zein den oxidatzailea eta zein erredukzitzailea.
  - c.- Zein den polo positiboa eta zein negatiboa.
  - d.- Zein den erreakzio bakoitzaren  $\Delta G^0$ -a.
    1.  $2\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Al}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{Cu}(\text{s})$   $\epsilon^0 = 1.999 \text{ V}$
    2.  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}^{+2}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$   $\epsilon^0 = 0.589 \text{ V}$
    3.  $3\text{Pb}(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq}) + 14\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Pb}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{Cr}^{+3}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\epsilon^0 = 1.546 \text{ V}$
4.  $298\text{K}$ -etan pila galbaniar bat prestatzen da ondoko elektrodoekin:  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(0,8\text{M}), \text{Cr}^{+3}(10^{-3}\text{M}), \text{H}^+(0,1\text{M})/\text{Pt}$   
 $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{P}=200\text{mmHg})/\text{Cl}^-(0,9\text{M})$ 
  - a.- Kalkulatu pilaren indar elektroeragile.

- b.-** Determinatu pilak 1000C eman duenean,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]$  (erdielementu bakoitzaren bolumena  $100\text{cm}^3$  da).
- c.-** Kalkulatu zein pH-tatik pilan gertatzen den erreakzio norabide aldatzen da.

*Datuak:*  $\mathcal{E}^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}, \text{Cr}^{+3}, \text{H}^+/\text{Pt})$ ;  $\mathcal{E}^\circ(\text{Cl}^-, \text{Cl}_2/\text{Pt})$

*Emaitzak:* a. 0,095V; b. 0,817M; c. < 0,31

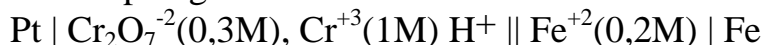
- 5.** 298K-etan pila bat bi elektrodoz osatuta dago, bata platinozko ziri bat  $\text{Sn}^{+2}$  eta  $\text{Sn}^{+4}$ -zko disoluzio batean sartuta, eta bestea platinozko ziri bat ere, baina  $\text{Cr}^{+3}$  eta  $\text{Cr}^{+2}$ -zko disoluzio batean.

- a-** Idatzi pilaren eskema eta gertatzen den erreakzioa.
- b-** Determinatu pilaren potentziala ioi guztien kontzentrazioa 1M badira
- c-** Kalkulatu erreakzioaren  $\Delta G^\circ$  eta oreka-konstantea.
- d-** Determinatu pilaren potentziala eta Gibbs-en energia-aldaketak ioien kontzentrazioak hauek direnean:  $\text{Sn}^{+4}=0,021\text{M}$ ;  $\text{Sn}^{+2}=0,005\text{M}$ ;  $\text{Cr}^{+3}=0,0025\text{M}$  eta  $\text{Cr}^{+2}=0,0055\text{M}$

*Datuak:*  $\mathcal{E}^\circ(\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2})$ ;  $\mathcal{E}^\circ(\text{Cr}^{+3}, \text{Cr}^{+2})$

*Emaitzak:* b. 0,558V; c.  $\Delta G^\circ = -107,69\text{kJ}$ ,  $K = 8,22 \cdot 10^{18}$ ; d. 0,597V,  $\Delta G^\circ = -115,14\text{kJ}$

- 6.** 298K-etan ondoko pila galbaniarra muntatzen da:

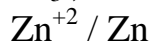
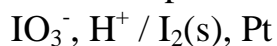


- a.-** Kromoaren ontziko pH-a 3 izanez gero, pila ondo adierazita dago?
- b.-** Kalkulatu pilak ematen duen elektrizitate-kantitatea, funtzionatzen hasten denetik,  $\text{Fe}^{2+}$ -aren kontzentrazioa bikoizten den arte (disoluzio banaren bolumena litro bat da).

*Datuak:*  $\mathcal{E}^\circ(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe})$ ;  $\mathcal{E}^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}, \text{Cr}^{+3}, \text{H}^+/\text{Pt})$

*Emaitzak:* a. ez, aldrebes dago; b. 38600C

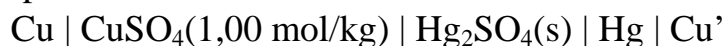
- 7.** Pila galbaniar bat prestatzen da ondoko elektrodoekin:



- a.-** Determinatu pilaren potentziala, 298K-etan,  $[\text{Zn}^{+2}] = 0.2\text{M}$ , pH=5 eta gainontzeko konposatuak baldintza estandarretan egonez gero.
- b.-** Pilak sortu duen elektrizitate-kantitatea determinatu, oxidatzailearen kontzentrazioa erdira jaitsi arte (erdielementu bakoitzaren bolumena litro bat da).

**c.-** Kalkulatu pilaren potentzial berria HCl 1M den disoluzio baten 20 cm<sup>3</sup> botatzean katodoan (aurreko katodoaren bolumena litro bat da).  
*Datuak:*  $\mathcal{E}^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$ ,  $\mathcal{E}^0(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})$   
*Emaitzak:* a. 1,624V; b. 241250C; c. 1.857V

**8.** Hurrengo pila ematen da:

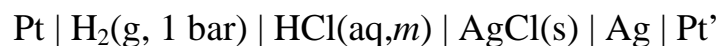


- (a) Idatzi pilaren erreakzioa.  
 (b) CuSO<sub>4</sub>-aren aktibitate-koefiziente estekiometrikoa 25°C- eta 1 bar-etan 0,043 dela jakinik, kalkulu pilaren indar elektroeragilea.  
 (c) Kalkulatu indar elektroeragilea disoluzioa ideala dela suposatuko bagenu.

*Datuak:*  $\mathcal{E}^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg})$ ;  $\mathcal{E}^0(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu})$

*Emaitzak:* (a)  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ; (b) 0,358 V; (c) 0,276 V

**9.** Hurrengo pilaren indar elektroeragilearen balioak kalkulu dira HCl-aren molalitatearen aurrean, 60°C-tan:



$m/\text{mol kg}^{-1}$	0,001	0,002	0,005	0,1
$\mathcal{E}/\text{V}$	0,5951	0,5561	0,5050	0,3426

- (a) Kalkulatu  $\mathcal{E}^0$ -ren balioa 60°C-tan, metodo grafiko bat erabiliz eta Debye-Hückelen muga-legea baliatuz.  
 (b) Konparatu HCl-aren aktibitate-koefiziente estekiometrikoko disoluzioaren molalitatea 0,005 eta 0,1 mol/kg kontzentrazioetarako, 60°C-tan.

*Datuak:*  $\mathcal{E}^0(\text{AgCl}/\text{Ag})$

*Emaitzak:* (a) 0,1971 V; (b) 0,933 eta 0,791.

**10.** Erabili elektrodoren potentzial estandarren taula PbI<sub>2</sub>-aren disolbagarritasun-biderkaduraren oreka-konstantea kalkulatzeko 25°C-tan.

*Datuak:*  $\mathcal{E}^0(\text{PbI}_2/\text{Pb}) = -0.365 \text{ V}$ ;  $\mathcal{E}^0(\text{Pb}^{+2}/\text{Pb})$

*Emaitza:*  $8,14 \times 10^{-9}$ .

11.  $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HBr}(\text{aq}) \mid \text{AgBr}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$  pilaren potentzial estandarra neurtu da hainbat tenperaturatan, eta hurrengo ekuazioa betetzen du:

$$\mathcal{E}/\text{V} = 0,07131 - 4,99 \times 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \times 10^{-6}(T - 298)^2$$

( $T$  tenperatura K-etan).

Kalkulatu  $\text{AgBr}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Hg}(\text{g}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$  erreakzioaren Gibbs-en energia, entalpia eta entropia estandarrak 298 K-etan.

*Datua:*  $\mathcal{E}^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag})$

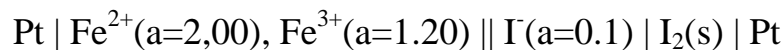
*Emaitzak:*  $\Delta G^\circ = -6,88 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = -48,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ = -21,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

12. Zenbateko potentzial diferentzia eman behar izango genioke diagramako zelulari idatzita dauden moduan jokatzeko 85°C-tan:



*Emaitza:* 0,0205 V.

13. Hurrengo pila ematen da:



(a)  $\mathcal{E}_{298}$  kalkulatu. Bikote ionikoak mesprezatu eta suposatu gatz-zubiari esker lotura-likidoaren potentziala ere mesprezagarria dela.

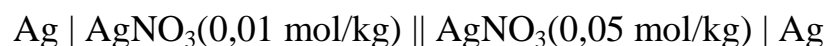
(b) Zein terminalak du potentzial handiagoa?.

(c) Pila zirkuitu bati konektatuta dagoenean, zein terminalerantz jario dira elektroioak?.

*Datuak:*  $\mathcal{E}^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$ ;  $\mathcal{E}^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$

*Emaitza:* -0,1628 V

14. Hurrengo pila ematen da:



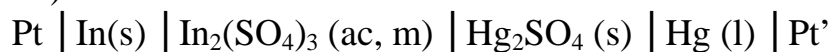
(a)  $\mathcal{E}_{298}$  kalkulatu. Bikote ionikoak mesprezatu eta suposatu gatz-zubiari esker lotura-likidoaren potentziala ere mesprezagarria dela.

(b) Zein terminalak du potentzial handiagoa?.

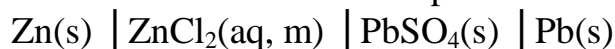
(c) Pila zirkuitu bati konektatuta dagoenean, zein terminalerantz jario dira elektroaiak?.

*Emaitza: 0,0396 V*

15. Ondoko pilaren indar elektroeragilea espresatu hurrengo magnitudeen ( $\varepsilon^0$ ,  $T$ ,  $\gamma_{\pm}$  eta  $m$ ) funtzio bezala:



16. Taulan agertzen diren datuak dira honako pilarenak:



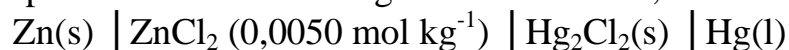
$m$	$(m)^{1/2}$	$RT/F \ln m$	$\varepsilon(\text{V})$
0.001	0,03162	-0,17745	0,59714
0.005	0,07071	-0,13611	0,56898

Kalkulatu pilaren indar elektroeragile estandarra extrapolazioaren bidez.

Determinatu  $\gamma_{\pm}$  indar elektroeragilea erabiliz  $m = 0.005$  denean.

*Emaitzak:  $\varepsilon^0 = 0,4115 \text{ V}$ ;  $\gamma_{\pm} = 0.42$*

17. Ondoko pilaren indar elektroeragilea 298 K-etan 1,2272 V da:

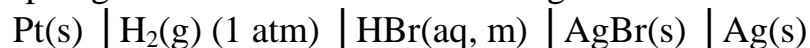


Kalkulatu disoluzioan dagoen elektrolitoaren aktibitate koefizientea neurtutako pilaren potentzialetik eta Debye-Huckel-en bidez. Konparatu eta eztabaidatu lortutako emaitzak

*Datuak:  $\varepsilon^0 (\text{Zn}^{+2}, \text{Zn})$ ;  $\varepsilon^0 (\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg})$*

*Ematzak: 0.760; 0.770*

18. Ondoko pila galbanikoaren indar elektroeragileak neurtu dira 25 °C-tan:



	(1)	(2)
$m (\text{mol kg}^{-1}) \cdot 10^4$	4,042	37,19
$\varepsilon (\text{V})$	0,4738	0,3617

(a) Pilaren erdierreakzioak eta erreakzio osoa zehaztu

- (b) Lehen pilako datuak erabiliz (1), kalkulatu pilaren indar elektroeragile estandarra Debye-Huckel-en muga legea erabiliz.
- (c) Kalkulatu HBr-ren aktibitate koefizientea disoluzioan bigarren pilako datuak erabiliz (2) eta Debye-Huckel-en muga legea erabiliz. Konparatu emaitzak.

*Emaitzak: (a) 0,0713 V; (b) 0,941 eta 0,931*

**19.** Demagun ondoko pila daukagula non  $H_2$ -ren presioa 1 bar dela:



- a) Frogatu  $\varepsilon = \varepsilon^0 - RTF^{-1} \ln a(H^+) a(Cl^-)$  eta  $\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w^0 a(H_2O) \gamma(Cl^-) m(Cl^-)}{\gamma(OH^-) m(OH^-)}$  non  $K_w^0$  uraren ionizazio konstantea da ( $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ).
- b) 25°C-tan pila honen  $\varepsilon - \varepsilon^0 + RTF^{-1} \ln[m(Cl^-)/m(OH^-)]$  0,8279 V da indar ionikoa 0-tik hurbil dagoenean. Kalkulatu uraren ionizazio konstantea.
- c) Gatz geldoa gehitzen bada,  $\varepsilon$  aldatzen da? Eta  $\varepsilon^0$ ?

*Emaitzak: (b)  $1 \cdot 10^{-14}$*