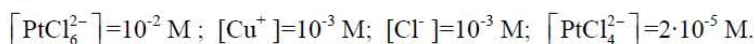


Problema 1

Para los pares redox: $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,521 \text{ V}$; $E^\circ(\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}) = 0,68 \text{ V}$. Calcúlese:

- La reacción espontánea que tendrá lugar en la pila formada uniendo ambos electrodos.
- La constante de equilibrio de dicha reacción a 25°C .
- E_{pila} a 25°C , cuando las concentraciones de las diferentes especies son:



¿Es espontánea la reacción en estas condiciones?

- Cantidad de PtCl_4^{2-} , en gramos, que se habrá formado cuando hayan pasado 8 faradays de corriente.

Datos. Masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Pt} = 195,0$; $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Problema 2

4. Un estudiante de Química observó en el laboratorio que al añadir 500 mL de ácido clorhídrico 0,05 M a 0,2790 g de limaduras de Fe metálico, este último se disolvía:

a) Escribir la reacción de disolución del Fe metálico con el ácido clorhídrico.

b) ¿Cuál es el pH de la disolución obtenida al disolver el Fe metálico en ácido clorhídrico?

c) Si a la disolución anterior se añaden 0,2409 g de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ¿cuál será el potencial de equilibrio de la disolución resultante?

Potencial normal de reducción: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

El estudiante pensó en la posibilidad de construir una pila, en la que uno de los electrodos estuviese constituido por una barra de Pt sumergida en la disolución resultante del apartado c), y el otro electrodo fuese una barra de Zn sumergida en una disolución que contiene 5,748 g/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.

d) Al unir los electrodos mediante un puente salino y conectarse un voltímetro entre ambos electrodos, ¿qué diferencia de potencial debería observarse?

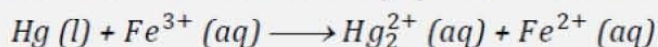
Escribir la semirreacción que se produce en el cátodo y la que se produce en el ánodo.

Potenciales normales de reducción: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Pesos Atòmics: $\text{PA}(\text{Fe}) = 55,85$, $\text{PA}(\text{S}) = 32$, $\text{PA}(\text{N}) = 14$, $\text{PA}(\text{Zn}) = 65,38$

Problema 3

c) Cuando se añade mercurio líquido en exceso a una disolución acidificada de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ de concentración 1 mM se comprueba que, una vez alcanzado el equilibrio, el 94,6% del hierro inicial se ha reducido hasta $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Calcule E° para el par $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{l})$ suponiendo que la disolución se encuentra a 25°C y que la única reacción que se produce es:



$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$.

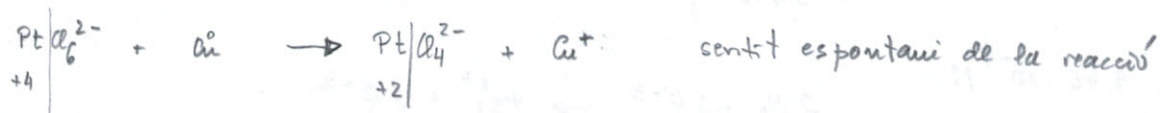
Problema 4

Hem preparat una dissolució aquosa simultània de NaCl i HClO en un flascó tancat on hi ha presència també d'una fase gas la qual conté, a més d'aire, $\text{Cl}_2(\text{g})$, tot a 25°C . Assolint l'equilibri, la concentració de $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$, $[\text{HClO}] = 0,1 \text{ M}$ i la pressió parcial del $\text{Cl}_2(\text{g})$ 1at.

Determineu el pH i la concentració de ClO^- de la dissolució a partir dels potencials de reducció Standard $E^\circ[\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})] = 1,61 \text{ V}$, $E^\circ[\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})] = 1,36 \text{ V}$ i la K_a del HClO que és $3,5 \cdot 10^{-8}$.

Com podem fer créixer o minvar la pressió parcial de clor gasos?

1) $E_{Pt} > E_{Cu}$ la forma oxidada del Pt oxida la forma reduïda del Cu:



En eq $E_2 = E_1$ $0.68 - 0.521 = \frac{0.059}{2} \lg \left[\frac{(\text{Cu}^+)^2 (\text{Pt} \left| \text{Cl}_4^{2-} \right.) (\text{Cl}^-)^2}{(\text{Pt} \left| \text{Cl}_6^{2-} \right.)} \right]^K$

$$K = 10^{5.39}$$

$$E_2 - E_1 = 0.68 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{10^{-2}}{2 \cdot 10^{-5} (10^{-3})^2} - 0.521 - 0.059 \lg 10^{-3} = 0.59 \text{ V.}$$

1 Faraday = $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ C} \approx 96320 \text{ C} \leftarrow 1 \text{ mol electrons}$

Per cada $2e^-$ se forma un $\text{Pt} \left| \text{Cl}_4^{2-} \right.$ $\Rightarrow 8e^-$ formaran 4 $\text{Pt} \left| \text{Cl}_4^{2-} \right.$

$\Rightarrow 8 \text{ mols } e^-$ formaran 4 mols $\text{Pt} \left| \text{Cl}_4^{2-} \right.$ ($M = 195 + 4 \times 35.5 = 337$) $\xrightarrow{\times 4}$ $\boxed{1348 \text{ gr}}$

2) 500 mL HCl 0.05M + 0.279 gr Fe $\rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{aq}$ $M_{\text{Fe}} = 55.85$



$$\frac{0.279}{55.85} = 0.005 \text{ mols consumeix } 0.01 \text{ mol de } \text{H}^+$$

Hi ha $\frac{0.05}{2}$ mols \Rightarrow queden 0.015 mols en $\frac{1}{2} \text{ L.} \Rightarrow (\text{H}^+) = 0.03 \text{ M} \rightarrow \boxed{\text{pH} = 1.52}$

(c) $\text{Fe} \left(\text{NH}_4 \left(\text{SO}_4 \right)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \right)$ 0.2409 gr $\equiv 0.0005$ mols de Fe^{+3} en $\frac{1}{2} \text{ L} \Rightarrow (\text{Fe}^{+3}) = 0.001 \text{ M}$
 $M = 481.85$
 $\text{de } (\text{Fe}^{+2}) = 0.005 \times 2 = 0.01$

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0.77 + 0.059 \lg \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 0.71 \text{ V.}$$

(d) 5.748 gr/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \Rightarrow (\text{Zn}^{+2}) = 0.02 \text{ M}$
 $M = 287.38$

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \lg 0.02 = -0.81 \text{ V.}$$

$$\rightarrow V = 1.52 \text{ V.}$$

3 $(Fe^{+3}) = 10^{-3} M$ $Hg^0 \rightarrow 94.6\%$ passa a Fe^{+2}
 $\rightarrow 5.4\%$ queda em Fe^{+3}

$(Fe^{+2}) = 9.46 \cdot 10^{-4} M$
 $(Fe^{+3}) = 5.4 \cdot 10^{-5} M$



$\rightarrow (Hg_2^{2+}) = \frac{1}{2} (Fe^{+2}) = 4.73 \cdot 10^{-4} M$

em eq $\Delta E = 0$

$0.771 + 0.059 \lg \frac{5.4 \cdot 10^{-5}}{9.46 \cdot 10^{-4}} = E_{Hg_2^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 4.73 \cdot 10^{-4}$

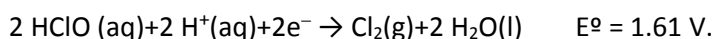
$\rightarrow E_{Hg_2^{2+}}^0 = 0.796 V.$

Hem preparat una dissolució aquosa simultània de NaCl i HClO en un flascó tancat on hi ha presència també d'una fase gas la qual conté, a més d'aire, Cl₂(g), tot a 25°C. Assolint l'equilibri, la concentració de [Cl⁻]=1M, [HClO]= 0.1M i la pressió parcial del Cl₂(g) 1at.

Determineu el pH i la concentració de ClO⁻ de la dissolució a partir dels potencials de reducció Standard E⁰[HClO(aq)/Cl₂(g)] = 1.61 V, E⁰[Cl₂(g) /Cl⁻ (aq)] =1.36 V i la K_a del HClO que és 3.5 · 10⁻⁸.

Com podem fer créixer o minvar la pressió parcial de clor gasos?

Solució:



$$1.61 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{(\text{HClO})^2 (\text{H}^+)^2}{P_{\text{Cl}_2}} = 1.36 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{P_{\text{Cl}_2}}{(\text{Cl}^-)^2}$$

$$0.25 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{(\text{HClO})^2 (\text{H}^+)^2 (\text{Cl}^-)^2}{P_{\text{Cl}_2}^2} = 0$$

$$-0.5 = 0.059 \text{Log}[10^{-2}(\text{H}^+)^2] = -0.059 \cdot 2 \cdot \text{pH} - 2 \times 0.059$$

$$\text{pH} = 3.24$$

$$(\text{H}^+) = 10^{-3.24} \text{M}$$

$$3.5 \cdot 10^{-8} = \frac{(\text{ClO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{HClO})} = \frac{(\text{ClO}^-)10^{-3.24}}{1}$$

$$(\text{ClO}^-) = 6 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

Podem controlar la pressió de clor gasos amb el pH: si el pH és àcid creix el potencial de reducció del parell [HClO(aq)/Cl₂(g)] i, per tant, fem créixer el seu caràcter oxidant, mentre que aquesta variació d'acidesa no afecta el potencial redox del parell [Cl₂(g) /Cl⁻ (aq)], el qual roman constant. En conseqüència, afavorim el procés en el que la forma oxidant, HClO, del primer parell oxida la forma reduïda, Cl⁻, del segon parell a Cl₂(g) mentre que ella es redueix a Cl₂(g). En altres paraules, el mitja àcid afavoreix la formació de clor gasos.

Si el pH és bàsic, la concentració de protons és petita. Per tant, minva el potencial de reducció del parell [HClO(aq)/Cl₂(g)] mentre el potencial redox del parell [Cl₂(g) /Cl⁻(aq)] roman constant, fins al punt que pot aplegar a ser major. En aquest cas, el parell oxidant passa a ser [Cl₂(g) /Cl⁻ (aq)], cosa que implica que la seua forma oxidada, Cl₂(g), oxida la forma reduïda de l'altre parell, Cl₂(g), formant HClO, a la vegada que ella es redueix a Cl⁻, minvant així la pressió del Cl₂(g).
