

EJERCICIOS ADICIONALES TEMA 5

1. Para la pila $\text{Br}_2(l) + 2 \text{I}^-(ac) \rightarrow 2 \text{Br}^-(ac) + \text{I}_2(s)$,

a) Calcula $\Delta \varepsilon^0$

b) Calcula $\Delta \varepsilon$ a 25 °C cuando la concentración de yoduro es un tercio de la concentración de bromuro.

Datos: Constante de Faraday: 96485 C/mol, $\varepsilon^0(\text{Br}_2/2 \text{Br}^-) = 1,077 \text{ V}$ y $\varepsilon^0(\text{I}_2/2 \text{I}^-) = 0,534 \text{ V}$

Solución.- a) 0.543 V, b) 0.51485 V

2. a) Calcula el potencial de reducción estándar $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$ a partir de los siguientes datos:

$\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$ y $\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ V}$

b) Calcula el valor de la constante de equilibrio a 298 K para la reacción: $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0 \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+}$

Solución.- a) -0.0363 V, b) $K = 10^{41}$.

3. Se ha construido una pila combinando los siguientes electrodos:

$\text{Zn}(s)|\text{Zn}^{2+}(ac. 0.001M)$ y $\text{Au}|\text{AuI}(s) + \text{NaI}(1M)$.

Calcula el K_{PS} del AuI si el potencial medido a 298K es 0.649 V.

Datos.- $\varepsilon^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$ y $\varepsilon^0(\text{Au}^+|\text{Au}) = 1.69 \text{ V}$

Solución.- $K_{ps} = 10^{-32.06}$

4. Se construye la siguiente célula voltaica: $\text{Ag}(s)|\text{Ag}^+(\text{saturado } \text{Ag}_2\text{CrO}_4)||\text{Ag}^+(0.125M)|\text{Ag}(s)$.

¿Cuál será el valor de $\Delta \varepsilon$?

Dato.- $K_{PS}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-12}$

Solución.- 0.176 V.

5. Se construye la siguiente célula voltaica: $\text{Ag}(s)|\text{Ag}^+(\text{saturado } \text{Ag}_3\text{PO}_4)||\text{Ag}^+(0.140M)|\text{Ag}(s)$.

Si la $\Delta \varepsilon = 0.180 \text{ V}$, ¿Cuál será el valor de $K_{PS}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$?

Solución.- $K_{PS}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 8 \cdot 10^{-17}$

6. Para la célula voltaica $\text{Sn}(s)|\text{Sn}^{2+}(0.075M)||\text{Pb}^{2+}(0.6M)|\text{Pb}(s)$

a) ¿Cuál será el valor inicial de $\Delta \varepsilon$?

b) Si se permite que la célula opere espontáneamente, ¿Cómo variará $\Delta \varepsilon$, en el transcurso del tiempo?

c) ¿Cuál será el valor de $\Delta \varepsilon$ cuando $[\text{Pb}^{2+}]$ haya disminuido hasta valer 0.5M?

d) ¿Cuáles son las concentraciones de los iones cuando $\Delta \varepsilon = 0$?

Datos.- $\varepsilon^0(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}) = -0.137\text{V}$, $\varepsilon^0(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}) = -0.125\text{V}$

Solución.- (a) 0.0386 V (c) 0.025 V (d) $[\text{Pb}^{2+}] = 0.19\text{M}$ $[\text{Sn}^{2+}] = 0.485\text{M}$

7. ¿Cuál de las siguientes reacciones, en condiciones estándar, tendrá lugar de forma espontánea?

a) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ b) $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$

Datos.- $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, $\varepsilon^0(\text{I}_2|2\text{I}^-) = 0.54\text{V}$

Solución: de Fe^{+3} a Fe^{+2} .

8. Se agita un litro de disolución 0.1M de Cu^{2+} con Zn metálico. Calcular el valor de $[\text{Cu}^{2+}]$ y $[\text{Zn}^{2+}]$ en la disolución cuando se ha alcanzado el equilibrio $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Datos.- $\varepsilon^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$, $\varepsilon^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$

Solución.- $[\text{Cu}^{2+}] = 4.4 \cdot 10^{-39}\text{M}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1\text{M}$

9. Calcular el pH para el cual la reacción entre 0.1 moles de I_3^- y 0.1 moles de HAsO_2 en un litro de disolución, de acuerdo con $\text{I}_3^- + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+$, podrá ser considerada completa.

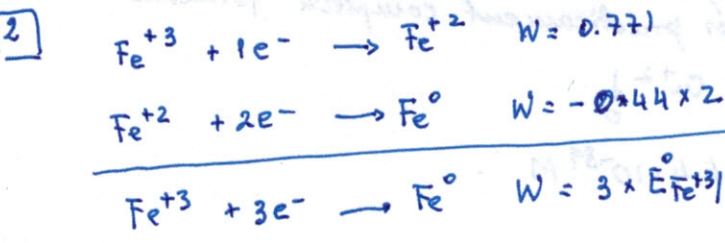
Nota.- Suponer que la reacción se ha completado cuando solo queda la milésima parte del reactivo limitante.

Datos.- $\varepsilon^0(\text{I}_3^-/3\text{I}^-) = 0.536\text{V}$, $\varepsilon^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.559\text{V}$

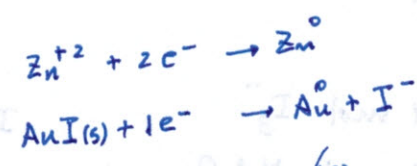
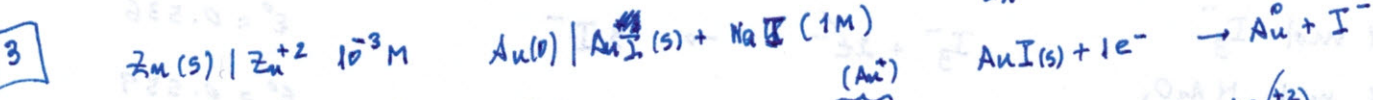
Solución.- pH=3.1



$E^\circ_{Br_2/Br^-} = 1.077$ (a) $Br^- = I^- = 1M$ (a) $\Delta E^\circ = 1.077 - 0.534 = 0.543$
 $E^\circ_{I_2/I^-} = 0.534$ (b) $(I^-) = \frac{1}{3}(Br^-)$ (b) $\Delta E = 1.077 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{(Br^-)^2} - 0.534 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{(I^-)^2}$
 $= 0.543 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{(I^-)^2}{(Br^-)^2} = 0.51485V$

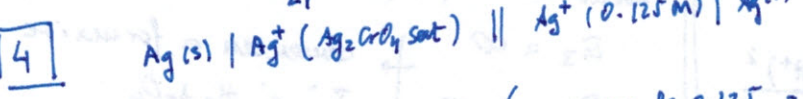


$E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^0} = \frac{1}{3}(0.771 - 0.44 \times 2) = -0.0363V$



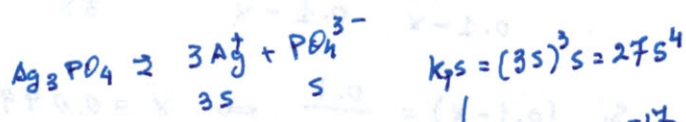
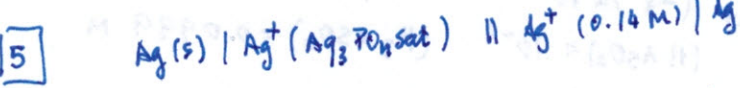
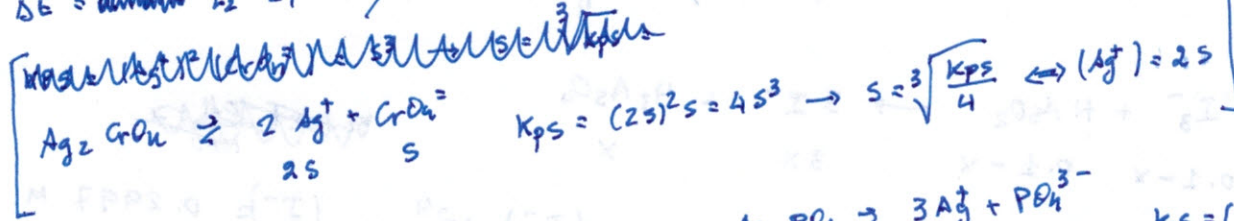
$\Delta E = 0.649 = E_{Au} - E_{Zn} = 1.69 + 0.059 \lg \frac{K_{ps}}{(I^-)} + 0.762 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{(Zn^{+2})}{10^{-3}}$

$\rightarrow K_{ps} = 10^{-32}$

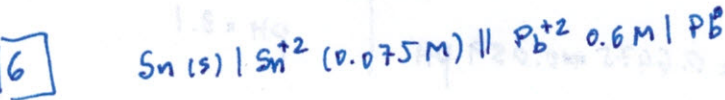


en 2 (Ag^+) es major que en 1, por tant

$\Delta E = E_2 - E_1 = E^\circ + 0.059 \lg 0.125 - E^\circ - 0.059 \lg \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} \Rightarrow \Delta E = 0.176V$



$\Delta E = 0.18 = E^\circ + 0.059 \lg 0.14 - E^\circ - 0.059 \lg (3s) \Rightarrow s = 4.1 \cdot 10^{-5} \rightarrow K_{ps} = 8 \cdot 10^{-17}$



$E^\circ_{Sn} = -0.137V$
 $E^\circ_{Pb} = -0.125V$
 $E^\circ_{Pb} > E^\circ_{Sn}$

(a) $\Delta E = -0.125 + \frac{0.059}{2} \lg 0.6 + 0.137 - \frac{0.059}{2} \lg 0.075 = 0.0386V$

(b) ΔE va minvant $\rightarrow Pb^{+2} \downarrow$

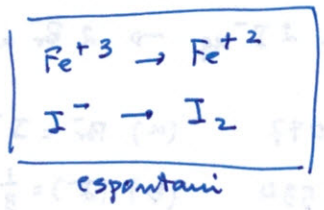
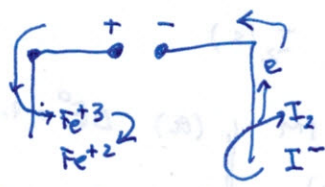
(c) $Pb^{+2} + Sn \rightarrow Sn^{+2} + Pb \Rightarrow$ si $(Pb^{+2}) = 0.5 \Rightarrow (Sn^{+2}) = 0.175$

$\Delta E = -0.125 + \frac{0.059}{2} \lg 0.5 + 0.137 - \frac{0.059}{2} \lg 0.175 = 0.025$

(d) $-0.125 + \frac{0.059}{2} \lg (0.6-x) = -0.137 + \frac{0.059}{2} \lg (0.075+x) \Rightarrow x = 0.41$

$\rightarrow (Pb^{+2}) = 0.19M \quad (Sn^{+2}) = 0.485M$

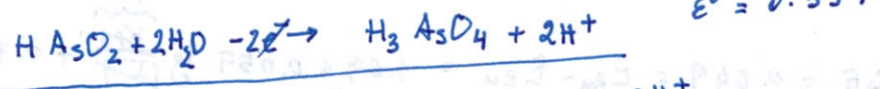
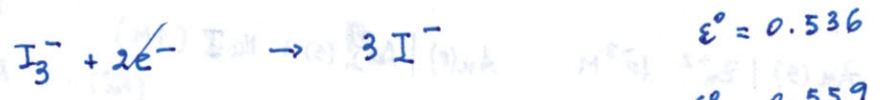
7 $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E^\circ_{I_2/I^-}$



8 1L $(Cu^{2+})_0 = 0.1 M$ $-0.762 + \frac{0.059}{2} \lg(Zn^{2+}) = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg(Cu^{2+})$

$\rightarrow \frac{(Zn^{2+})}{(Cu^{2+})} = 2.26 \cdot 10^{37}$ La reacció és pràcticament completa formant-se Zn^{2+}
i fent que $Cu^{2+} \downarrow_0$
 $\Rightarrow (Zn^{2+}) \approx 0.1 M \rightarrow (Cu^{2+}) = 4.4 \cdot 10^{-39} M$

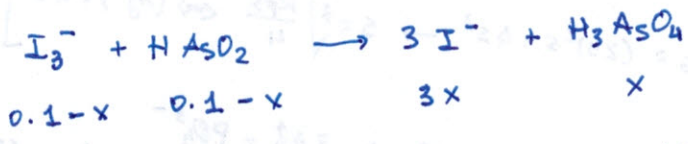
9 0.1 mol I_3^-
0.1 mol $HAsO_2$
1L



$$E_I = 0.536 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{(I_3^-)}{(I^-)^3}$$

$$E_{As} = 0.559 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{(H_3AsO_4)(H^+)^2}{(HAsO_2)}$$

inicialment $(I^-) = 0$ $(H_3AsO_4) = 0$
 $E_I = \infty$
 $E_{As} = -\infty$
 \rightarrow comencen a formar-se I^- i H_3AsO_4



Si $(0.1 - x) = \frac{0.1}{1000} \Rightarrow x = 0.0999 \Rightarrow (I_3^-) = 10^{-4} \quad (I^-) = 0.2997 M$
 $(HAsO_2) = 10^{-4} \quad (H_3AsO_4) = 0.0999 M$

$$E_I = 0.536 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{10^{-4}}{(0.2997)^3} = 0.4643$$

$$E_{As} = 0.559 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.0999 (H^+)^2}{10^{-4}} = 0.6475 - 0.059 pH$$

} en eq $E_I = E_{As}$
pH = 3.1

~~Al pH = 4.6~~ A pH = 4.6 l'equilibri es desplaçaria fins que sols quedés una milionèsima del reactiu limitant