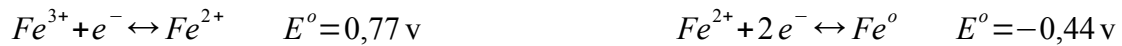


Problemas

1.- Calcule la constante de equilibrio de la reacción $2Fe^{3+} + Fe \leftrightarrow 3Fe^{2+}$ que resulta de la transferencia de electrones entre los pares:

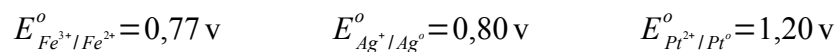


R: $K_{eq} = 8,06 \cdot 10^{40}$

2.- Cuales son las concentraciones de hierro cuando a un litro de disolución $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} se le añade una cantidad de hierro Fe° : 0,5 moles y 0,05 moles.

R: 0,4 moles; y no se alcanza el equilibrio

3.- Una lámina de plata se sumerge en una disolución de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} ambos 1 molar. Hay reacción? que pasaría si la lámina fuera de platino? .



R: $[Ag^{+}] = 0,205 \text{ M}$; el Pt no se disuelve.

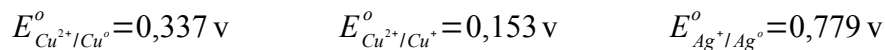
4.- Calcule $E^{\circ}_{AgCl(s)/Ag^{\circ}, Cl^{-}}$ sabiendo que $E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag^{\circ}} = 0,80 \text{ v}$ y que $pK_s = 9,7$.

R: $E^{\circ} = 0,2266 \text{ v}$

5.- Al introducir un electrodo de hidrógeno y uno de calomelanos ($E^{\circ} = 0,2802 \text{ v}$) en una determinada disolución de ácido a 25°C , se obtiene una lectura de $0,664 \text{ v}$. Calcular el pH de la disolución.

R: $\text{pH} = 6,49$

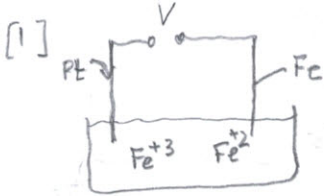
6.- Se construye una pila sumergiendo un electrodo de Ag° en una disolución de Ag^{+} $0,02 \text{ M}$ y uno de Cu° en una de Cu^{+} $0,05 \text{ M}$. Calcular el voltaje.



R: $E = 0,235 \text{ v}$

7.- Para calcular el pK_s del AgCl se construye una pila de concentración empleando una disolución $AgNO_3$ 1 M y Ag° en un electrodo, y $NaCl$ 1 M con exceso de $AgCl(s)$ y Ag° en el otro. A 25°C el potencial medido es de $0,58 \text{ v}$.

R: $pK_s = 9,81$

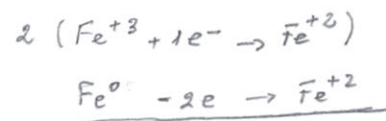


$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0.059}{2} \lg (Fe^{2+})$$

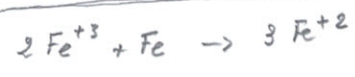
$$V = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Fe^{2+}/Fe}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})}$$

$$\text{eq } V = 0$$

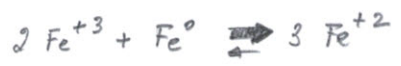
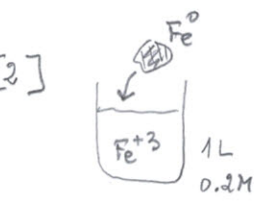


$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = \frac{0.059}{2} \lg \frac{(Fe^{2+})^3}{(Fe^{3+})^2} = 0.059 \lg K$$



$$\rightarrow K = 10^{41}$$

Si usem la constant amb més decimals (0.05907) el resultat és $9.3 \cdot 10^{40}$



$$Fe^{3+} \equiv 0.2 \text{ mols}; \quad Fe^0 \begin{cases} 0.5 \text{ mols (a)} \\ 0.05 \text{ mols (b)} \end{cases}$$

$$10^{41} = \frac{(Fe^{2+})^3}{(Fe^{3+})^2}$$

(a) se consumeixen ~ 0.1 mols de Fe^0 (sobra ~ 0.4 mols de Fe^0), es genera $\sim 3 \times 0.1 = 0.3$ mols Fe^{2+} quasi tot el Fe^{3+}

calc $[Fe^{3+}]_{eq}$: $10^{41} = \frac{0.3^3}{(Fe^{3+})^2} \rightarrow (Fe^{3+}) = 2.7 \cdot 10^{-43} M$

(b) quan es consumeix tot el Fe^0 se genera $3 \times 0.05 = 0.15$ mols de Fe^{2+} i queden encara $\sim 0.2 - 2 \times 0.05 = 0.1$ mol de Fe^{3+}

com $Q = \frac{(Fe^{2+})^3}{(Fe^{3+})^2} = \frac{0.15^3}{0.1^2} = 0.34 \ll 10^{41}$ no s'aplega a l'equilibri, i.e. si

afegim més Fe^0 , aquest comença a consumir-se

Una altra forma d'abordar el problema



BM $[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{3+}] + \frac{2}{3} [Fe^{2+}]^x \rightarrow [Fe^{3+}] = C_0 - \frac{2}{3} [Fe^{2+}] \equiv C_0 - \frac{2}{3} x$

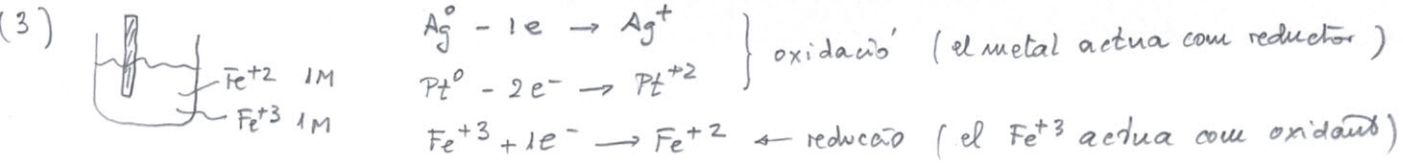
$$K = \frac{(Fe^{2+})^3}{(Fe^{3+})^2} = \frac{x^3}{(C_0 - \frac{2}{3}x)^2} \rightarrow x^3 - \frac{4}{9} K x^2 + \frac{4}{3} C_0 K x - C_0^2 K = 0$$

com $K = 10^{41}$ $K \gg \gg x \rightarrow -\frac{4}{9} x^2 + \frac{4}{3} C_0 x - C_0^2 = 0 \Leftrightarrow x^2 - 3C_0 x + \frac{9}{4} C_0^2 = 0$

$$\rightarrow x = \frac{3C_0 \pm \sqrt{9C_0^2 - 9C_0^2}}{2} = \frac{3}{2} C_0 \quad \text{i.e. } [Fe^{2+}] = \frac{3}{2} C_0$$

$C_0 = 0.2 \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{3}{2} \cdot 0.2 = 0.3 M \rightarrow [Fe^{3+}] \approx C_0 - \frac{2}{3} x = 0.2 - \frac{2}{3} \cdot 0.3 \approx 0$ [$2.7 \cdot 10^{-43} M$]

Açò implica consumir 0.1 mol de Fe^0 $\left\{ \begin{array}{l} \text{(a) s'assoleix equilibri} \\ \text{(b) no s'assoleix (amb 0.05 mols de } Fe^0 \text{ per màxim generar 0.15 mols de } Fe^{2+}) \end{array} \right.$



En principi, com no hi ha Ag^+ o Pt^{+2} , els metall iniciarien l'oxidació (fent creixer el seu potencial) a costa de reduir el Fe^{+3} (fent minvar el seu potencial) fins assolir equilibri en que s'igualeu els potencials. Determinarem les cts d'eq. per a estimar l'extensió de dissolució en cada cas

(a)
$$\begin{aligned} \text{Ag}^0 - 1e^- &\rightarrow \text{Ag}^+ \\ \text{Fe}^{+3} + 1e^- &\rightarrow \text{Fe}^{+2} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg(\text{Ag}^+)$$

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 + 0.059 \lg \left(\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}} \right)$$

$$E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 = 0.059 \lg \left(\frac{(\text{Fe}^{+3})}{(\text{Fe}^{+2})(\text{Ag}^+)} \right) = K$$

$$\rightarrow K = 3.225$$

Balances
$$\begin{cases} [\text{Fe}^{+3}] + [\text{Ag}^+] = C_0 \\ [\text{Fe}^{+2}] - [\text{Ag}^+] = C_0 \end{cases}$$

ini
$$\begin{array}{ccc} C_0 & - & C_0 \\ \text{eq} & C_0 - X & X \quad C_0 + X \end{array}$$

$$3.225 = \frac{C_0 - X}{(C_0 + X)X}$$

$$x^2 + x(1 + \frac{1}{3.225}) - \frac{1}{3.225} = 0$$

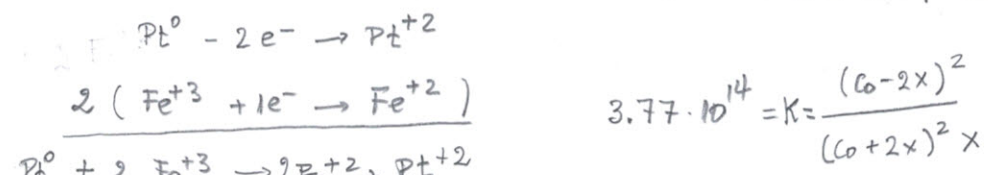
La dissolució de Ag és significativa

$$\rightarrow X = 0.205 \text{ M}$$

(b)
$$\begin{aligned} E_{\text{Pt}} &= E_{\text{Pt}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg(\text{Pt}^{+2}) \\ E_{\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \left[\frac{(\text{Fe}^{+3})}{(\text{Fe}^{+2})} \right]^2 \end{aligned}$$

$$\frac{(E_{\text{Pt}}^0 - E_{\text{Fe}}^0) \times 2}{0.059} = \lg \left(\frac{(\text{Fe}^{+3})^2}{(\text{Fe}^{+2})^2 (\text{Pt}^{+2})} \right) = K$$

$$\rightarrow K = 3.77 \cdot 10^{14}$$

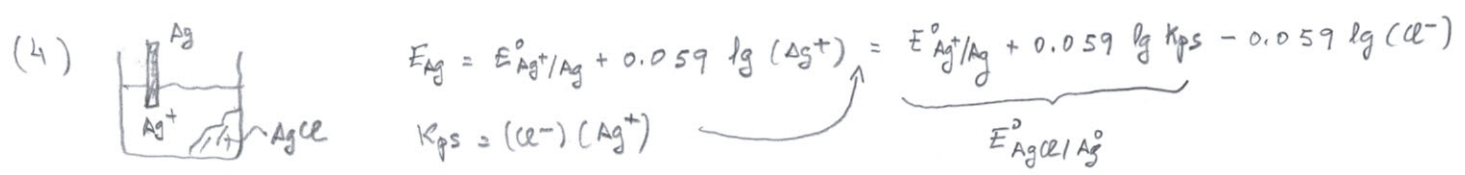


ini
$$\begin{array}{ccc} C_0 & C_0 & - \\ \text{eq} & C_0 - 2X & C_0 + 2X \quad X \end{array}$$

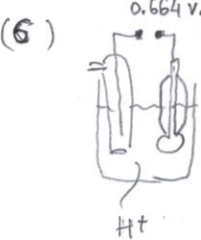
com K és molt gran \Rightarrow el denominador molt petit $\Rightarrow X \ll C_0$

$$K \approx \frac{C_0^2}{C_0^2 X} = \frac{1}{X} \rightarrow [\text{Pt}^{+2}] = 2.65 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

\rightarrow la dissolució de Pt és imperceptible



$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0.8 + 0.059 \lg 10^{-9.7} = 0.228 \text{ V. (usant } 0.05909 \rightarrow 0.2268 \text{ V.)}$$

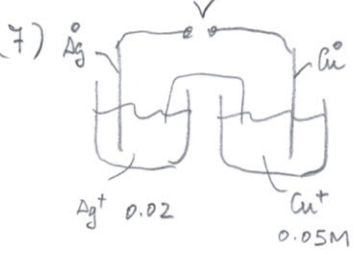


$E_{H^+/H_2}^{\circ} = 0$
 $E_{calomel}^{\circ} = 0.2802$
 (O electrode de vidre)
 Hg/Hg_2Cl_2

$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^{\circ} + 0.059 \lg (H^+)$
 $E_{calomel} = E_{calomel}^{\circ}$

$0.664 = E_{calomel} - E_{H^+/H_2} = 0.2802 - 0.059 \lg (H^+)$

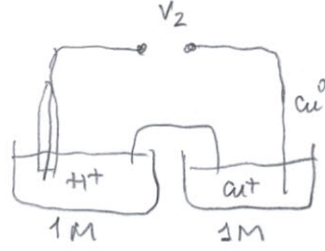
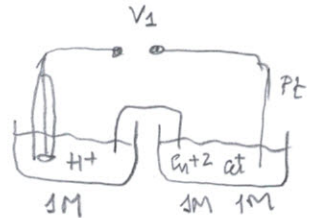
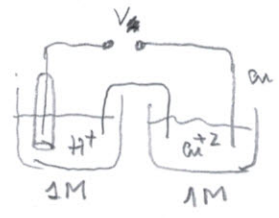
$\rightarrow \boxed{pH = 6.5}$



$E_{Cu^+/Cu} = E_{Cu^+/Cu}^{\circ} + 0.059 \lg (Cu^+)$
 $E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0.059 \lg (Ag^+)$

$E_{Cu^+/Cu}^{\circ} ?$
 $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$
 $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} = 0.153 \text{ V}$

Considerem 3 Piles formades per l'electrode de referencia d'hidrogen unit a les semipiles Cu^+/Cu , Cu^{2+}/Cu^+ , Cu^{2+}/Cu



Quan en la pila Cu^{2+}/Cu^+ es produeix la reaccio $Cu^{2+} + 1e^- \rightarrow Cu^+$ hi ha una variacio energetica en la semipila que permet l'electro aplegar a l'electrode d'hidrogen veient una diferencia de potencial V_1 realitzant, per tant, un treball electric $w_1 = e \cdot V_1$. Desapareix un io Cu^{2+} d'una dissolucio 1M i apareix un io Cu^+ en una dissolucio 1M en aquest eson io.

Analogament, en la pila Cu^+/Cu , la reaccio $Cu^+ + 1e^- \rightarrow Cu^0$, que fa desaparixer un io Cu^+ d'una dissolucio 1M d'aquest io i fa apareixer un atom de Cu sobre l'electrode, efectua un treball $w_2 = e \cdot V_2$.

Per tant, fer desaparixer un io Cu^{2+} d'una dissol 1M i fer apareixer un atom de Cu sobre un electrode (el Cu^+ apareix i desapareix) comporta un treball $w = w_1 + w_2$.

En la pila Cu^{2+}/Cu , la reaccio $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ té el mateix efectes quimics però ara són dos electrons els que transiten. Per tant, el treball electric sera

$w = 2 \cdot e \cdot v$

Els mateixos canvis quimics han de fer el mateix treball. Per tant $w = w_1 + w_2$

$\rightarrow 2 \cdot e \cdot v = e \cdot v_1 + e \cdot v_2 \rightarrow v = \frac{1}{2} (v_1 + v_2)$

En altres paraules $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = \frac{1}{2} (E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} + E_{Cu^+/Cu}^{\circ}) \Rightarrow E_{Cu^+/Cu}^{\circ} = 0.521 \text{ V}$.

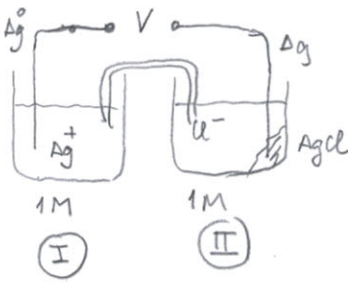
(7)-cont

(4)

Ara ja podem calcular el voltatge

$$V = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.779 + 0.059 \lg 0.02 - 0.521 - 0.059 \lg 0.05 = 0.235 \text{ V.}$$

(8)



$$V = 0.58$$

$$V = \cancel{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0} + 0.059 \lg (A_{\text{Ag}^+})_{\text{I}} - \cancel{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0} - 0.059 \lg (A_{\text{Ag}^+})_{\text{II}}$$

$$= 0.059 \lg 1 - 0.059 \lg \frac{K_{\text{ps}}}{(Cl^-)}$$

$$\rightarrow \left[K_{\text{ps}} = 10^{-0.58/0.059} = 10^{-9.8} \right]$$