

QM2512
1^{er} tarea

1.- Para la pila $\text{Cr} | \text{CrSO}_4 (\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4 (0.001 \text{ m}) | \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{Pt}$, calcule la f.e.m. a 25°C , utilizando los coeficientes de actividad obtenidos de la ley límite de Debye-Hückel. E_0 para la reacción $\text{CrSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + \text{SO}_4^{2-}$ es 0.4 V. Compare con el resultado obtenido despreciando las desviaciones del comportamiento ideal. (R: $E_{\text{real}} = 0.1457 \text{ V}$, $E_{\text{ideal}} = 0.1518 \text{ V}$)

2.- A fin de determinar la entalpía de ionización del agua, se han realizado mediciones de la f.e.m. de la pila $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{NaOH}, \text{NaCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$ a diferentes temperaturas. Se reportan los siguientes resultados para $m(\text{NaOH}) = 0.0100 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{NaCl}) = 0.01125 \text{ mol kg}^{-1}$:

T/ $^\circ\text{C}$	20	25	30
E/V	1.04774	1.04864	1.04942

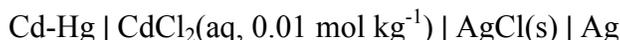
Calcule los valores de pK_w a estas temperaturas y la entalpía y entropía de ionización del agua a 25°C . (R: $\text{pK}_w@20^\circ\text{C} = 14.23$, $\text{pK}_w@25^\circ\text{C} = 14.01$, $\text{pK}_w@30^\circ\text{C} = 13.79$, $\Delta H_r^0 = 74.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_r^0 = 80.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_r^0 = -17.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

3.- En base a los valores de conductividad molar obtenidos a dilución infinita para NaOH, HCl y NaCl (B.E. Conway, *Electrochemical Data, Amsterdam, 1952*):

	$\Lambda_0 / \Omega^{-1} \text{ cm}^2$
NaOH	247.8
HCl	426.16
NaCl	126.45

Determine la conductividad específica del agua pura a 25°C , si el producto iónico del agua es $1.008 \cdot 10^{-14}$ a esa temperatura. (R: $\kappa = 5.48 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

4.- A 298 K la f.e.m. de la pila:



es 0.7585 V. La f.e.m. estándar de la pila es 0.5732 V. Calcular: (a) el coeficiente de actividad iónico promedio del cloruro de cadmio en una solución 0.01 mol kg^{-1} , y (b) compárelo con el obtenido de la ley límite de Debye-Hückel. Comente el resultado. (R: $\gamma_{\pm, \text{calc}} = 0.513$, $\gamma_{\pm, \text{lim}} = 0.838$)

5.- Haga un esquema del montaje necesario para una celda electroquímica en la cual se lleva a cabo la reacción: $2 \text{AgBr}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{HBr}(\text{ac})$. La concentración del HBr es 0.1

mol kg⁻¹ y el producto de solubilidad del AgBr es $K_{ps} = 7.7 \cdot 10^{-13}$. Calcule la fuerza electromotriz a 25 °C y 1 atm. (**R: E = 0.2138 V**).

6.- Una celda de Hittorf con electrodos de Ag/AgCl se llena con una solución de HCl que contiene 0.3856 10⁻³ gr de HCl/ gr de H₂O. Se pasa una corriente de 2,00 mA durante 3 h. El peso final de la solución catódica es 51,7436 g y contiene 0,0267 g de HCl. La solución anódica pesa 52,0461 g y contiene 0,0133 g de HCl. ¿cual es el numero de transporte de H⁺ y Cl⁻?. (**R: t⁺ = 0.827, t⁻ = 0.173**).

7.- a) En base a los datos de *conductividad molar* de la tabla 1, calcule la *conductividad molar* a dilución infinita, Λ_m^0

Tabla 1

C/(mol dm ⁻³)	0	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
$\Lambda_m(\text{CH}_3\text{COOH})/(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$		134.6	49.2	16.2	5.2

b) La *conductividad* de una solución 10⁻³ mol dm⁻³ es 4.92 10⁻⁵ /($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (¿ puede verificarlo con los valores de la tabla 1 ?). Utilizando la ecuación de Debye-Huckel-Onsager, calcule K_c para la disociación del ácido acético. (**R: K_c = 1.71 *10⁻⁵**)

8.- Se añade un poco de sal común en el compartimiento del electrodo de cobre de una pila de Daniels, Cu/CuSO₄ (aq)//ZnSO₄ (aq)/Zn, mantenida a 25°C con un termostato. Explique brevemente: (a) Se observaran cambios en ϵ ?, y (b) se modifica ϵ^0 ?

9.- Responda las siguientes preguntas de forma concisa (una página para las tres preguntas máximo), referentes a los gráficos que se muestran a continuación:

9.1 Explique el comportamiento del coeficiente de actividad molal promedio que se muestra en la fig. 1.

9.2 Que conclusiones puede sacar del comportamiento lineal y la pendiente obtenidos al representar datos de $-\log \gamma_{\pm}$ vs $(I)^{1/2}$ como se muestra en la fig. 2.

9.3 Describa **con ecuaciones** como pueden obtenerse potenciales estandar con una celda electroquímica como la mostrada en la fig. 3.

10.- Un exceso de polvo de Sn se añade a una solución acuosa de Pb(NO₃)₂ 0.100 mol kg⁻¹, a 25°C. (a) Despreciando tanto la formación de pares iónicos como omitiendo los coeficientes de actividad, estime las molalidades de equilibrio de Pb⁺² y Sn⁺². (b) Explique porqué es razonable omitir los coeficientes de actividad en este caso. (**R: m_{Sn+2} = 0.076 mol kg⁻¹, m_{Pb+2} = 0.024 mol kg⁻¹**).