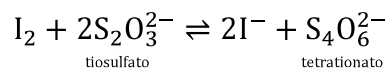


14.5 Dada la reacción

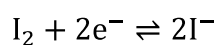


a) Identificar el agente oxidante en el lado izquierdo de la reacción, y escribir una hemirreacción de reducción ajustada.

b) Identificar el agente reductor en el lado izquierdo de la reacción, y escribir una hemirreacción de oxidación ajustada.

Respuesta/

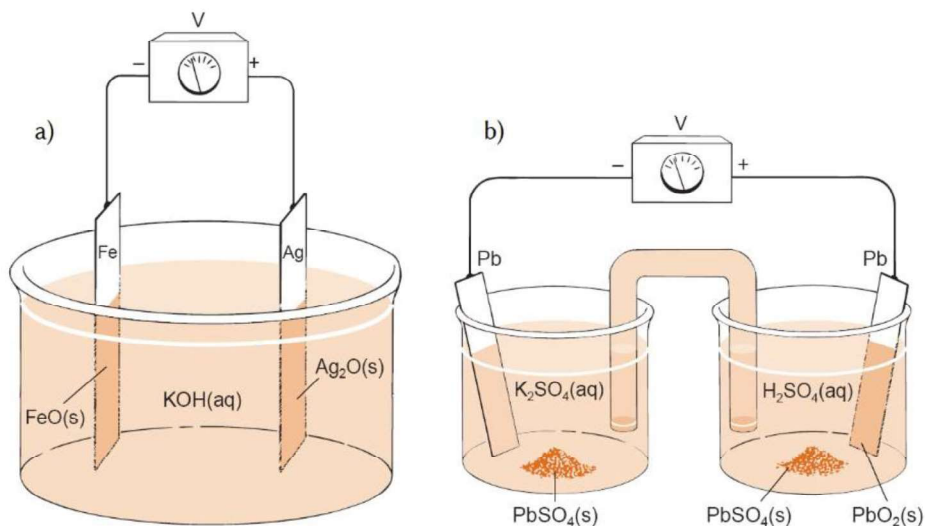
a) El agente oxidante es el I_2



b) El agente reductor es el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

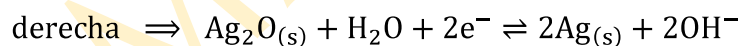
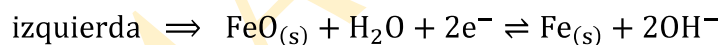
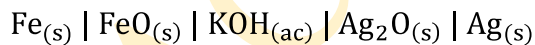


14.8 Escribir una notación de rayas para describir las celdas de la figura adjunta. Escribir una hemirreacción de reducción para el electrodo de la izquierda, y una hemirreacción de reducción para el de la derecha.

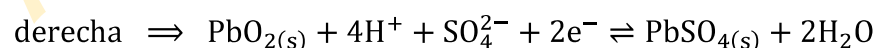
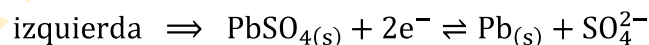
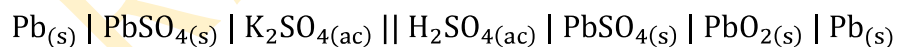


Respuesta/

a)



b)

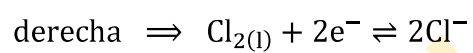
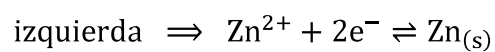


14.10 Una pila ligera recargable usa la siguiente celda



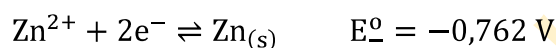
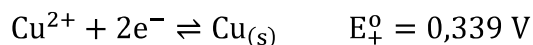
Escribir una reducción para la hemicelda de la izquierda y una reducción para la de la derecha.

Respuesta/



14.16 Usando la ecuación de Nernst, escribir la reacción espontánea que tiene lugar en la celda de la demostración 14.1.

Respuesta/

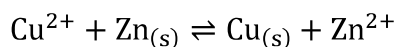
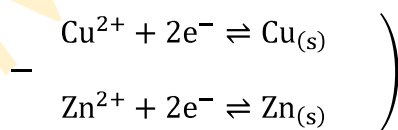


$$E_+ = E_+^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,339 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,100} = 0,309 \text{ V}$$

$$E_- = E_-^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,762 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,100} = -0,792 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = 0,309 \text{ V} - (-0,792 \text{ V}) = 1,101 \text{ V}$$

∴ la reacción espontánea es



14.17 Dada la hemirreacción



- a) Escribir la ecuación de Nernst de esta hemirreacción.
b) Hallar E cuando el pH = 3,000 y $P_{\text{AsH}_3} = 1,00 \text{ mbar}$.

Respuesta/

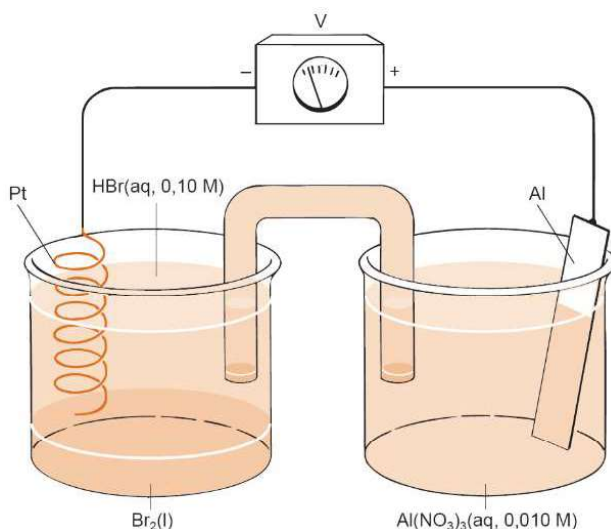
a)

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{3} \log \frac{P_{\text{AsH}_3}}{[\text{H}^+]^3}$$

b)

$$E = -0,238 - \frac{0,05916}{3} \log \frac{0,00100}{(0,00100)^3} = -0,356 \text{ V}$$

14.18 a) Escribir la notación de rayas de la celda contigua.

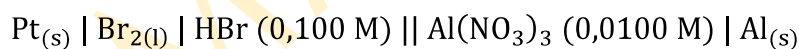


b) Calcular el voltaje de la celda, y decir el sentido en que circularán los electrones a través del potenciómetro. Escribir la reacción espontánea de la celda.

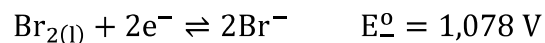
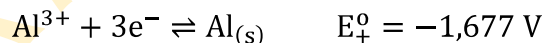
c) La hemicelda de la izquierda contiene 14,3 mL de $\text{Br}_2(\text{l})$ (densidad = 3,12 g/mL). El electrodo de aluminio pesa 12,0 g. ¿Qué reactivo es el limitante en esta reacción, el Br_2 o el Al?

Respuesta/

a)



b)



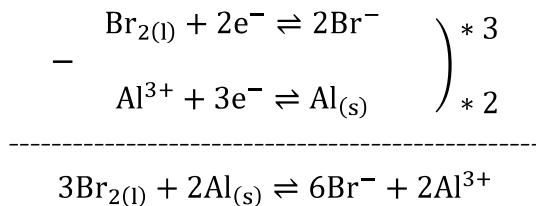
$$E_{+} = E_{+}^{\circ} - \frac{0,05916}{3} \log \frac{1}{[\text{Al}^{3+}]} = -1,677 - \frac{0,05916}{3} \log \frac{1}{0,0100} = -1,716 \text{ V}$$

$$E_{-} = E_{-}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log [\text{Br}^-]^2 = 1,078 - \frac{0,05916}{2} \log (0,100)^2 = 1,137 \text{ V}$$

$$E = E_{+} - E_{-} = -1,716 \text{ V} - 1,137 \text{ V} = -2,853 \text{ V}$$

∴ los electrones circularán del electrodo de Al hacia el electrodo de Pt

∴ la reacción espontánea es

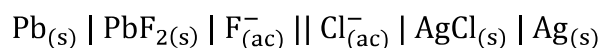


c)

$$14,3 \text{ mL Br}_2 * \frac{3,12 \text{ g Br}_2}{\text{mL}} * \frac{\text{mol Br}_2}{159,81 \text{ g Br}_2} * \frac{2 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol Br}_2} * \frac{26,98 \text{ g Al}}{\text{mol}} = 5,02 \text{ g Al}$$

∴ el reactivo limitante es el Br₂

14.20 Suponer que la concentración tanto de NaF como de KCl en la siguiente celda es 0,100 M.

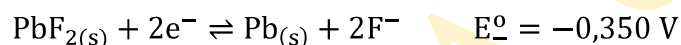
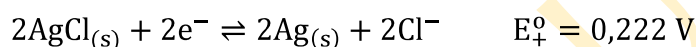


a) Usando las hemirreacciones $2\text{AgCl}_{(s)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + 2\text{Cl}^{-}$ y $\text{PbF}_{2(s)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)} + 2\text{F}^{-}$, calcular el voltaje de la celda.

b) Calcular el voltaje de la celda usando las reacciones $2\text{Ag}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)}$ y $\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)}$.

Respuesta/

a)

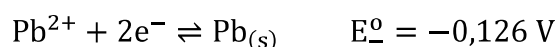
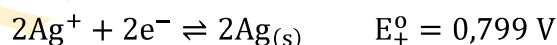


$$E_{+} = E_{+}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log[\text{Cl}^{-}]^2 = 0,222 - \frac{0,05916}{2} \log(0,100)^2 = 0,281 \text{ V}$$

$$E_{-} = E_{-}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log[\text{F}^{-}]^2 = -0,350 - \frac{0,05916}{2} \log(0,100)^2 = -0,291 \text{ V}$$

$$E = E_{+} - E_{-} = 0,281 \text{ V} - (-0,291 \text{ V}) = 0,572 \text{ V}$$

b)



$$E_{+} = E_{+}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]^2} = E_{+}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}^{-}]}{K_{ps} \text{ AgCl}} \right)^2$$

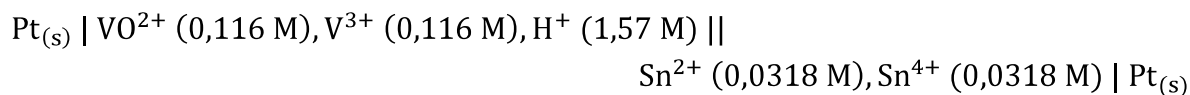
$$= 0,799 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{0,100}{1,8 \times 10^{-10}} \right)^2 = 0,282 \text{ V}$$

$$E_{-} = E^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]} = E^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{F}^{-}]^2}{K_{ps} \text{PbF}_2}$$
$$= -0,126 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{(0,100)^2}{3,6 \times 10^{-8}} = -0,287 \text{ V}$$

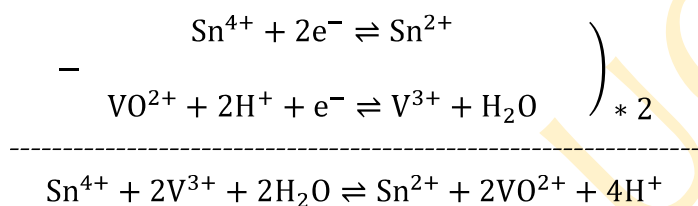
$$E = E_{+} - E_{-} = 0,282 \text{ V} - (-0,287 \text{ V}) = 0,569 \text{ V}$$

FARMACIA UCR

14.28 La celda siguiente tiene un $E = -0,289$ V. Escribir la reacción neta de la celda y calcular la constante de equilibrio. No usar los valores de E° del apéndice H para responder esta cuestión.



Respuesta/



$$E_+ = E_+^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = E_+^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,0318}{0,0318} = E_+^\circ$$

$$\begin{aligned} E_- = E_-^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{V}^{3+}]^2}{[\text{VO}^{2+}]^2 [\text{H}^+]^4} &= E_-^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{(0,116)^2}{(0,116)^2 (1,57)^4} \\ &= E_-^\circ + 0,023 \text{ V} \end{aligned}$$

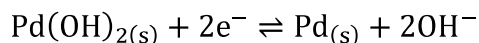
$$E = E_+ - E_- = E_+^\circ - (E_-^\circ + 0,023 \text{ V}) = -0,289 \text{ V}$$

$$E_+^\circ - E_-^\circ = -0,289 \text{ V} + 0,023 \text{ V} = -0,266 \text{ V} = E^\circ$$

$$K = 10^{(nE^\circ/0,05916)}$$

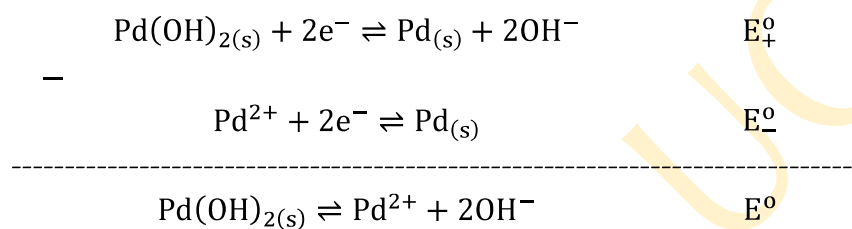
$$K = 10^{[2*(-0,266)/0,05916]} = 1,02 \times 10^{-9}$$

14.29 Calcular el potencial estándar de la hemirreacción



sabiendo que K_{ps} del Pd(OH)_2 es 3×10^{-28} , y que el potencial estándar de la reacción $\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}_{(s)}$ es 0,915 V.

Respuesta/

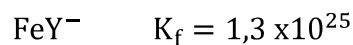
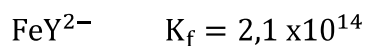
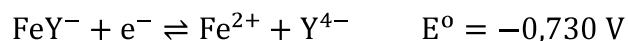


$$E^{\circ} = E_+^{\circ} - E_-^{\circ}$$

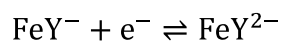
$$E^{\circ} = \frac{0,05916}{n} \log K_{ps} = \frac{0,05916}{2} \log(3 \times 10^{-28}) = -0,814 \text{ V} = E_+^{\circ} - 0,915 \text{ V}$$

$$E_+^{\circ} = 0,101 \text{ V}$$

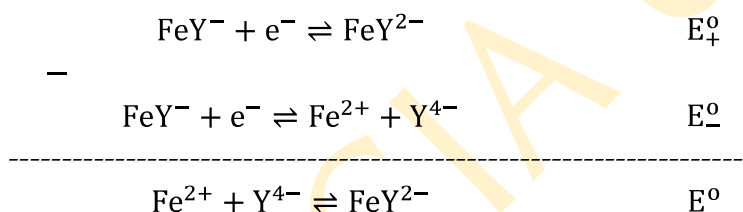
14.31 A partir de los siguientes datos (donde Y es AEDT)



calcular el potencial estándar de la siguiente reacción



Respuesta/

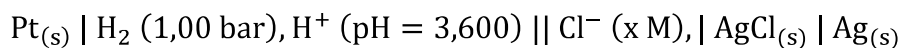


$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ$$

$$E^\circ = \frac{0,05916}{n} \log K_f \text{FeY}^{2-} = 0,05916 \log(2,1 \times 10^{14}) = 0,847 \text{ V} = E_+^\circ - (-0,730 \text{ V})$$

$$E_+^\circ = 0,117 \text{ V}$$

14.35 Se pretende usar una celda semejante a la de la figura 14.8 como sonda para hallar la concentración de Cl^- . La celda es

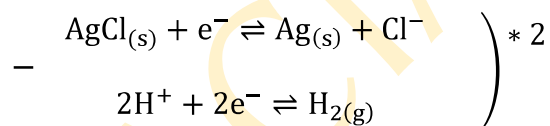
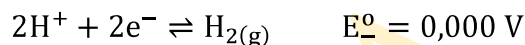
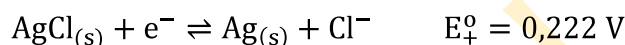


a) Escribir las reacciones de cada hemicelda, la reacción neta ajustada de la celda y la ecuación de Nernst para la reacción neta.

b) Dado un voltaje medido de 0,485 V, hallar $[\text{Cl}^-]$ en el compartimiento de la derecha.

Respuesta/

a)



$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

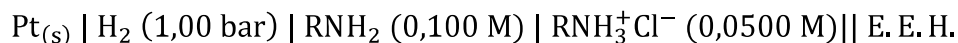
b)

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

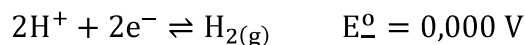
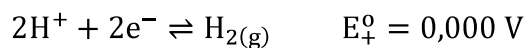
$$0,485 \text{ V} = 0,222 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{(2,51 \times 10^{-4})^2 [\text{Cl}^-]^2}{1,00}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,143 \text{ mol/L}$$

14.37 El voltaje de la siguiente celda es 0,490 V. Hallar la K_b de la base orgánica RNH_2 .



Respuesta/



$$E_+ = 0,000 \text{ V}$$

$$E_- = E_-^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = -\frac{0,05916}{2} \log \frac{1,00}{[\text{H}^+]^2}$$

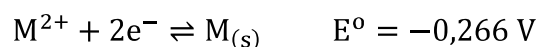
$$E = 0,490 \text{ V} = E_+ - E_- = -\left(-\frac{0,05916}{2} \log \frac{1,00}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

$$[\text{H}^+] = 5,22 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

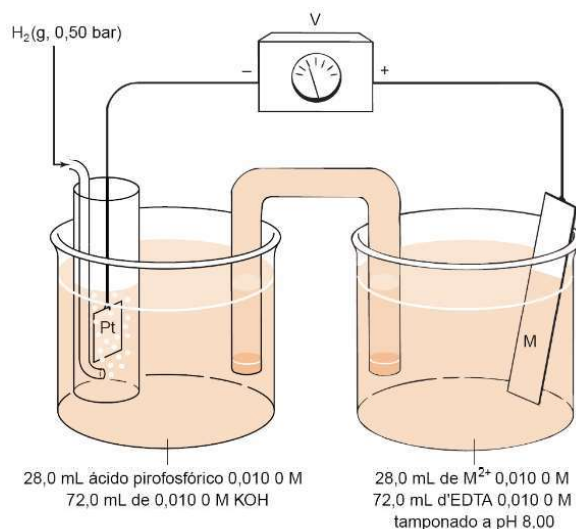
$$[\text{OH}^-] = 1,93 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{RNH}_3^+]}{[\text{RNH}_2]} = \frac{(1,93 \times 10^{-6})(0,0500)}{(0,100)} = 9,65 \times 10^{-7}$$

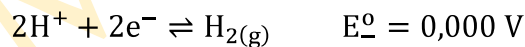
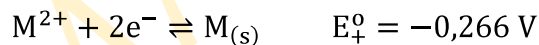
14.38 El voltaje de la celda representada en la figura es -0,246 V. La hemicelda de la derecha contiene el ion metálico M^{2+} , cuyo potencial estándar de reducción es -0,266 V.



Calcular la K_f del complejo M-AEDT.



Respuesta/



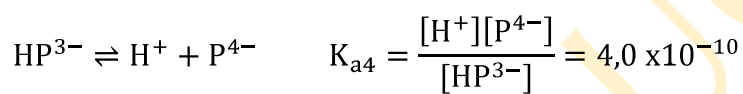
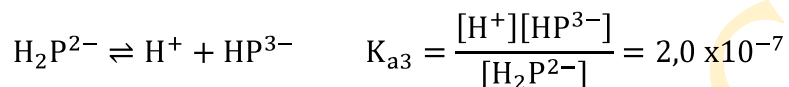
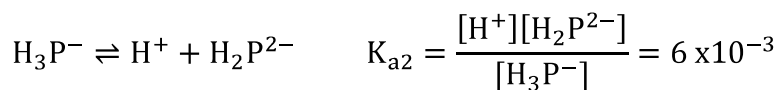
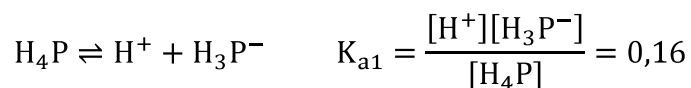
$$E_{+} = E_{+}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]}$$

$$E_{-} = E_{-}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^{+}]^2}$$

$$E = E_{+} - E_{-} = E_{+}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]} - \left(E_{-}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^{+}]^2} \right)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^{+}]^2}{[M^{2+}]P_{H_2}}$$

Representamos ácido pirofosfórico como H_4P



	H_4P	+	KOH	\rightarrow	KH_3P	+	H_2O
mmol _{inicial}	0,280		0,720		---		---
mmol _{final}	---		0,440		0,280		---
	KH_3P	+	KOH	\rightarrow	K_2H_2P	+	H_2O
mmol _{inicial}	0,280		0,440		---		---
mmol _{final}	---		0,160		0,280		---
	K_2H_2P	+	KOH	\rightarrow	K_3HP	+	H_2O
mmol _{inicial}	0,280		0,160		---		---
mmol _{final}	0,120		---		0,160		---

$$[H_2P^{2-}] = \frac{0,120 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[HP^{3-}] = \frac{0,160 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 1,60 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

	H_2P^{2-}	\rightleftharpoons	H^+	+	HP^{3-}
$Cn_{inicial}$	$1,20 \times 10^{-3}$		0		$1,60 \times 10^{-3}$
Cn_{final}	$1,20 \times 10^{-3} - x$		x		$1,60 \times 10^{-3} + x$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][HP^{3-}]}{[H_2P^{2-}]} = \frac{(x)(1,60 \times 10^{-3} + x)}{1,20 \times 10^{-3} - x} = 2,0 \times 10^{-7}$$

$$x = 1,5 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = [H^+]$$

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[M^{2+}]P_{H_2}} = -0,266 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{(1,5 \times 10^{-7})^2}{[M^{2+}](0,50)} = -0,246 \text{ V}$$

$$[M^{2+}] = 2,1 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

	M^{2+}	+	AEDT	\rightarrow	MY^{2-}
$mmol_{inicial}$	0,280		0,720		0
$mmol_{final}$	---		0,440		0,280

$$[AEDT] = \frac{0,440 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 4,40 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[MY^{2-}] = \frac{0,280 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K'_f = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{n+}][AEDT]} = \frac{2,80 \times 10^{-3}}{(2,1 \times 10^{-13})(4,40 \times 10^{-3})} = 3,0 \times 10^{12}$$

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = 5,6 \times 10^{-3} * K_f = 3,0 \times 10^{12}$$

$$K_f = 5,4 \times 10^{14}$$