

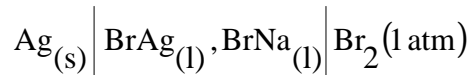
## SE 2.1

## TERMODINAMICA QUÍMICA - PILAS

Los siguientes resultados se obtuvieron estudiando el sistema formado por las sales fundidas: AgBr - NaBr a 550 °C y 600 °C:

$X_{\text{BrAg}}$	$\mu_{\text{BrAg}} - g^{\circ}_{\text{BrAg}} \text{ [ cal/mol ]}$	
	550 °C	600 °C
1	0	0
0.7486	-407.3	-436
0.6045	-659.13	-709.14
0.5130	-842.8	-909.14

- a) En este rango de concentraciones la solución tiene un comportamiento que la incluye dentro del grupo de soluciones atérmicas o regulares. Indique a cuál de estos grupos pertenece y explique el porqué.
- b) Con una solución de dichas sales, de concentración molal de NaBr 1,34 m, se formó la siguiente pila a 560 °C.

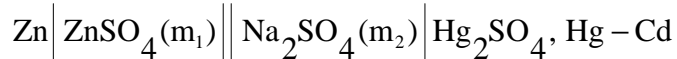


Calcule su fem.

## SE 2.2

## PILAS QUÍMICAS - ELECTRODOS DE AMALGAMA

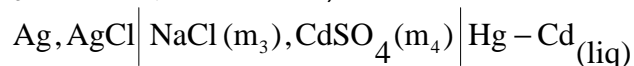
Se desea conocer la fem de la siguiente pila a 25 °C:



Siendo:  $m_1 = 0.015$  ;  $m_2 = 0.02$  ;  $X_{\text{Cd}} = 0.11$

**DATOS:**

- Para la siguiente pila ( $m_3 = 5 \times 10^{-3}$  ;  $m_4 = 7 \times 10^{-3}$ ):



se tienen los siguientes datos a 25 °C:

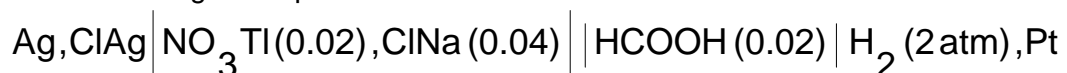
$X_{\text{Cd}}$	E
0.01	-1.0029
0.05	-1.0273
0.07	-1.0335
0.1	-1.0409
0.15	-1.0509

- La amalgama Hg-Cd es líquida.

## SE 2.3

## PILAS QUÍMICAS - EQUILIBRIO QUIMICO

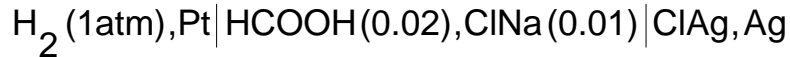
Calcular la fem de la siguiente pila a 25 °C:



**DATOS:**

- Conductividad equivalente del CITI en la solución saturada (25°):  $\Lambda = 139,97$ .

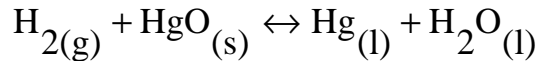
- La fem de la siguiente pila a 25°C es E = 0,505 V:



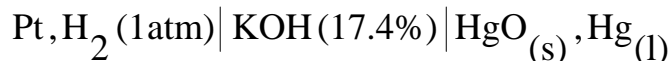
- El ácido fórmico es débil.

## **SE 2.4** PILA QUÍMICA - VARIACION CON TEMP. - DESCENSO CRIOSCOPICO

a) Para el siguiente proceso:



se desea conocer el  $\Delta h^\circ$  utilizando los valores de la fem de la pila ( $\Delta h^\circ$  no es función de la temperatura):



$$E_p = 0.862 \text{ V a } T = 21.8 \text{ }^\circ\text{C} \quad ; \quad E_p = 0.868 \text{ V a } T = 11.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

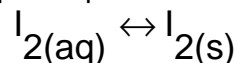
Además para soluciones de KOH al 17.4% se conoce:

$$\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 13.858 \text{ mmHg} [21.8 \text{ }^\circ\text{C}] \quad \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 7.063 \text{ mmHg} [11.7 \text{ }^\circ\text{C}]$$

b) Para estimar el descenso crioscópico producido en una solución al 15% de NaOH se reemplazó la solución de la pila anterior por esta última y se enfrió lentamente hasta la aparición de cristales de  $\text{H}_2\text{O}$ . En este momento el valor de la fem fue de:  $E_p = 0.881 \text{ V}$ . Indique el valor de la temperatura en ese instante.

## **SE 2.5** PILAS QUÍMICAS

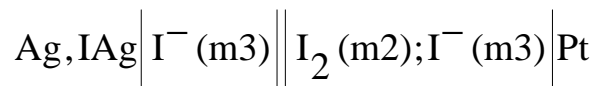
Determinar el cambio de energía libre tipo del proceso:



a 25 °C tomando para el  $\text{I}_2$  (aq.) ERSI, escala de concentración molalidad.

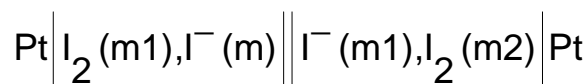
Utilizar en el cálculo los siguientes datos:

**PILA I:**



$$E_{pI} = 0,8143 \text{ V} \quad ; \quad m_2 = 0,05 \quad ; \quad m_3 = 0,008$$

**PILA II:**

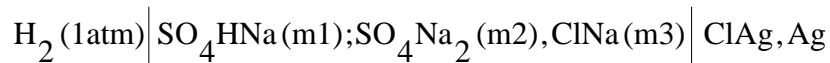


$$E_{pII} = 0,148 \text{ V} \quad ; \quad m = 0,08 \quad ; \quad m_1 = 0,01$$

Las concentraciones son las iniciales.

## **SE 2.6** PILAS QUÍMICAS

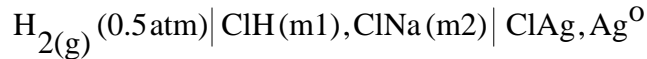
1) Con los datos obtenidos de la siguiente pila, determinar la segunda constante de disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_4^-$ .



Suponer para la primera constante de disociación, equilibrio totalmente desplazado hacia los productos.

$$m_1 = m_3 = 0,001957 \text{ mol/l} \quad ; \quad m_2 = 0,001968 \text{ mol/l} \quad ; \quad E_p (25^\circ\text{C}) = 0,55374 \text{ V}$$

2) Determinar la fem de la siguiente pila a 40°C:



$$m_1 = m_2 = 0,00025 \text{ mol/l}$$

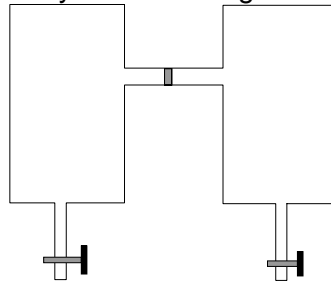
$$\bar{h}_{\text{ClH}}^\infty = -39850 \text{ cal/mol}$$

Suponer  $\Delta C_p = 0$  para la reacción de la pila.

## SE 2.7

### ELECTROLISIS - PILA QUÍMICA

Se efectúa la electrólisis de una solución de  $\text{AgNO}_3$  0,03 m, en un recipiente provisto de una membrana porosa con ánodo de platino y cátodo de Ag. El esquema del aparato es el siguiente:



Ambos compartimentos tienen el mismo volumen: 100 ml.

La cantidad de corriente que circuló es:  $2 \times 10^{-4} \text{ F}$ .

Se desea saber al término de la electrólisis cuál es la fem de la pila formada si se hace burbujear  $\text{H}_2$  a 1 atm a través del electrodo de Pt.

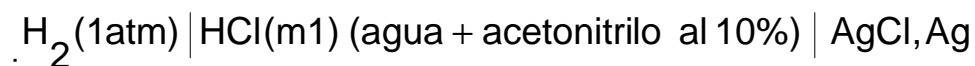
#### **NOTA:**

- 1) Durante la electrólisis se verificó desprendimiento de  $\text{O}_2$ .
- 2) Suponer que con la variación de concentración que se produce durante la electrólisis no varía el número de transporte.

## SE 2.8

### PILA QUÍMICA - CAMBIO DE SOLVENTE

a) Se ha obtenido el valor del potencial de la pila siguiente para una serie de concentraciones a 298,15 K:



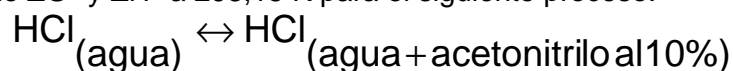
$m_1$ [mol/Kg]	$E_p$ [mV]
0.10211	337.71
0.10635	335.60
0.1108	333.47

Determine el valor de  $E^\circ$ .

b) Trabajando con la misma pila anterior se obtuvo el valor de  $E^\circ$  a dos temperaturas diferentes:

T [K]	E° [mV]
278.15	231.85
268.15	241.85

- A partir de estos datos calcule  $E^{\circ}_{298K}$  y compare con el valor de a).  
 c) Obtenga el valor de  $\Delta G^{\circ}$  y  $\Delta H^{\circ}$  a 298,15 K para el siguiente proceso:



Tomando ERSI, Ecm.

**DATOS:**

- El coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}^{\circ}$  del HCl disuelto en una solución de agua y acetonitrilo al 10% correlaciona con la siguiente ecuación polinómica para  $\mu > 0,1$ :

$$\text{Log } \gamma_{\pm}^{\circ} = \frac{-A \left| z^{-} \right| \left| z^{+} \right| \mu^{0.5}}{1 + a B \mu^{0.5}} + C m_1$$

- Densidad del solvente = 0,98138 g/ml.
- Constante dieléctrica = 74,88.
- El producto a.B de la ecuación de D-H es igual a 1,5819.

**SE 2.9**

PILA QUIMICA - ELECTRODO DE AMALGAMA - EQ. QUIMICO

Dadas las pilas a 25 °C:

- 1) Na-Hg (x) / NaAc (0.09 m) / AgAc (s), Ag (s)
- 2) Na-Hg (x) / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m) / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (s), Hg (l)

Evaluar el potencial de equilibrio de la pila (1) sabiendo que para la pila (2) se tiene:

m	E/V
0.0005	2.658
0.001	2.633
0.005	2.577
0.01	2.554
0.05	2.511
0.1	2.498

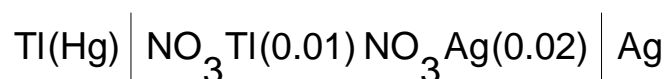
**DATOS:**

- Kps del AgAc(s) > 10<sup>-3</sup>.
- Despreciar la hidrólisis de los iones Ac<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, respectivamente.

**SE 2.10**

PILA QUIMICA - ELECTRODO DE AMALGAMA

La fem de la siguiente pila es E = 1.2139 V a 25°C:



En el ánodo se encuentran en equilibrio 2 fases: una sólida y una líquida, ambas formadas por Tl y Hg. Se obtuvieron estas fases preparando una mezcla de composición global  $X_{Tl} = 0.60$ .

**CALCULAR:**

1) La composición de cada una de las fases.

2) El cambio de energía libre tipo para el proceso:  $Tl^0(s) \leftrightarrow Tl^0(l)$  a 25°C

**DATOS:**

- En la fase líquida se cumple:  $\ln \gamma_{Tl}|_{líq} = \frac{2167.1}{T} X_{Hg(líq)}^2$

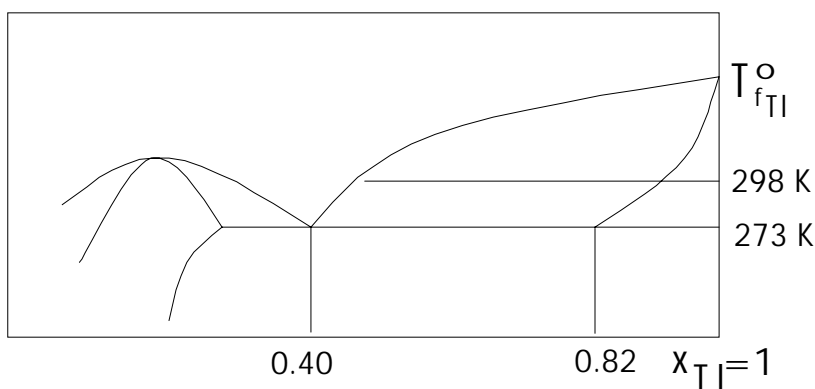
- En la fase sólida se cumple:  $\ln \gamma_{Tl}|_{sól} = \frac{A}{T} X_{Hg(sól)}^2$

- A 0°C hay un eutéctico, con la siguiente composición:

Fase líquida:  $X_{Tl(líq)} = 0.40$ ; Fase sólida:  $X_{Tl(sol)} = 0.82$

- Suponer los  $\lambda_f$  independientes de T.

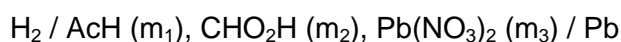
- Diagrama de equilibrio:



**SE 2.11**

**PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO**

Calcular la fem de la siguiente pila (CHO<sub>2</sub>H: ácido fórmico):



$m_1 = 10^{-2}, \quad m_2 = 10^{-3}, \quad m_3 = 3,33 \cdot 10^{-4}$

**DATOS:**

- Constante de acidez del ácido acético:  $K_1 = 1,75 \cdot 10^{-5}$

-  $K_{ps}$  del  $(CHO_2H)_2Pb = 5 \cdot 10^{-4}$

- El  $Ac_2Pb$  es soluble en el dominio de trabajo.

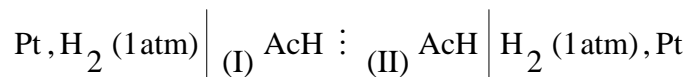
- Para soluciones de ácido fórmico en agua:

m	$\chi$ (cm <sup>-1</sup> Ω <sup>-1</sup> )
0,1	$1,74 \cdot 10^{-3}$
0,05	$1,21 \cdot 10^{-3}$
0,025	$8,41 \cdot 10^{-4}$
0,0125	$5,81 \cdot 10^{-4}$

## SE 2.12

### PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO

Para la siguiente pila a  $T = 25^\circ\text{C}$ :



Se determinó que la fem era:  $E = 0,01872 \text{ V}$ .

Calcular:

- La molaridad del AcH en el compartimiento II.
- El pH de la solución en el compartimiento I.

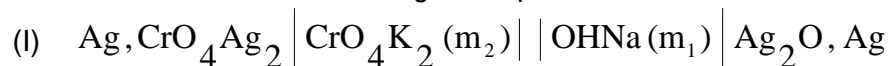
#### **DATOS:**

- $\kappa_{\text{II}} = 1.2025 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- $K_{\text{d}_{\text{HAc}}} = 1.753 \times 10^{-5}$  (en concentraciones molales).

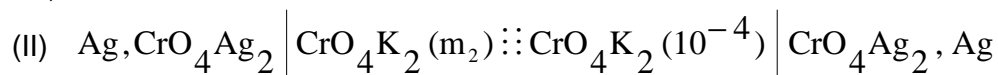
## SE 2.13

### PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO

Calcular el pH de la solución de NaOH de la siguiente pila a  $25^\circ\text{C}$ :



$E_{\text{pI}} (25^\circ\text{C}) = 0,1458 \text{ V}$ .



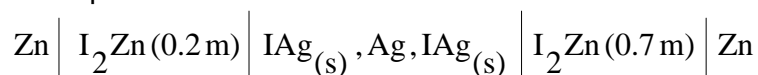
$E_{\text{pII}} (18^\circ\text{C}) = 0,0173 \text{ V}$ ;  $\lambda^\circ \text{CrO}_4^{-2} (18^\circ\text{C}) = 83.4$

Para la pila (II) la fuerza iónica en ambos compartimentos es menor que  $10^{-3}$ .

## SE 2.14

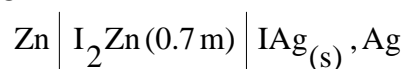
### PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO SIN TRANSPORTE

1) Determinar la fem de la pila:



a  $40^\circ\text{C}$ , siendo  $E = 0.0530 \text{ V}$  a una temperatura de  $5^\circ\text{C}$ .

2) Calcular la fem de la pila a  $25^\circ\text{C}$ :



#### **DATOS:**

- Para el  $\text{I}_2\text{Zn}$  la diferencia entre las entalpías molares parciales a 0.2 molal y 0.7 molal en función de la temperatura viene dada por la siguiente expresión:

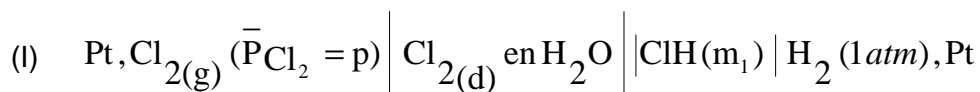
$$\bar{h}(0.2 \text{ m}) - \bar{h}(0.7 \text{ m}) = 4449 - 0.0614 T^2 \quad [\text{cal/mol}]$$

- Para una solución 0.2 molal de  $\text{ZnI}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  se determinó que  $\gamma_{\pm}^{\circ'} = 0.570$  (ERSI - ECX).

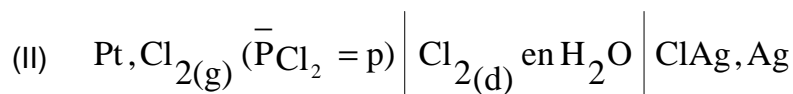
## SE 2.15

### PILA QUIMICA - EQUILIBRIO DE DISTRIBUCION

Determine el valor de la  $K_d$  (constante de distribución) del  $\text{Cl}_2$  entre  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_4\text{C}$  a  $T = 273 \text{ K}$  adoptando para el  $\text{Cl}_2$  ERSI y escala de concentraciones: concentración molar en ambas fases. Utilizar los datos obtenidos con las siguientes pilas:



En equilibrio con el compartimento de la izquierda existe una fase inmisible de  $\text{Cl}_4\text{C}$ .  
La FEM medida a  $T = 273 \text{ K}$  fue  $E_{pI} = -1,5258 \text{ V}$ .



La FEM medida a  $T = 273 \text{ K}$  fue  $E_{pII} = -1,1139 \text{ V}$ .

### DATOS:

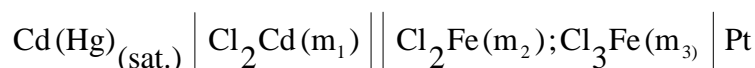
- El equilibrio  $\text{Cl}_{2(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_{2(l)}$  a  $T = 273 \text{ K}$  se da a una  $P_T = 3,66 \text{ atm}$ .
- El coeficiente de fugacidad del  $\text{Cl}_2(g)$  es  $\phi = 0,94$ .
- Se sabe que la solución de  $\text{Cl}_2$  en  $\text{Cl}_4\text{C}$  se comporta en forma perfecta.
- Para la Hidrólisis del  $\text{Cl}_2$ :  $\text{Cl}_{2(d)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{ClOH}$  se puede considerar al  $\text{HClO}$  como no disociado.
- Para  $T = 273 \text{ K}$  la conductividad específica del  $\text{ClH}$  a  $m = m_1$  es:  $\kappa = 0,0221 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- $\bar{h}_{\text{HCl}}^\infty = -39850 \text{ cal/mol}$
- Tabla de solubilidades del  $\text{Cl}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  a  $T = 273 \text{ K}$ :

$s \text{ [g/l]}$	$\bar{P}_{\text{Cl}_2} \text{ [mmHg]}$
0.488	5
0.679	10
1.221	30
1.717	50
2.79	100

## SE 2.16

### CELDA GALVANICA

Para la siguiente celda galvánica a  $T = 25^\circ\text{C}$  se desea conocer cuál será el potencial entre bornes de dicha celda cuando circule una corriente de  $10^{-2} \text{ A}$ :



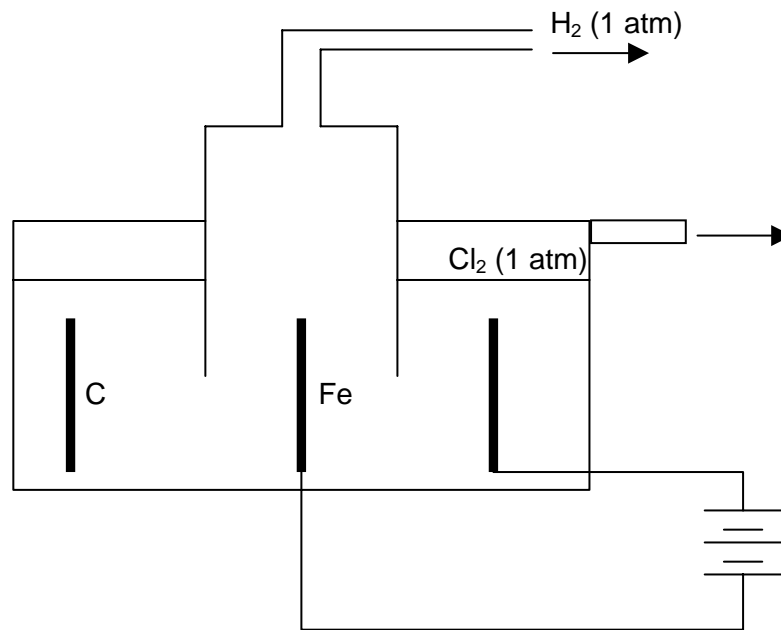
### DATOS:

- $m_1 = 1,4 \times 10^{-3}$ ;  $m_2 = 5 \times 10^{-3}$ ;  $m_3 = 2 \times 10^{-4}$
- $\kappa_a = 0,02 \text{ cm}^{-1}$  (constante de cuba del compartimento anódico).
- $\kappa_c = 0,04 \text{ cm}^{-1}$  (constante de cuba del compartimento catódico).
- $\kappa_c = 3,7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (cond. específica comp. catódico).
- Resistencia del puente salino: despreciable.
- $\lambda^\circ \text{Cd}^{++} (25^\circ\text{C}) = 53,7 \text{ cm}^2 / \Omega \text{ equiv}$ .
- $S_{\text{ánodo}} = S_{\text{cátodo}} = 1 \text{ cm}^2$ .
- Para el  $\text{Cd}(\text{Hg})$  se cumple:  $\eta (\text{V}) = 0,5 i \text{ [ A/cm}^2 \text{ ]}$ .
- Para el  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  se cumple:  $\eta (\text{V}) = 0,38 + 6,1 \times 10^{-2} \ln i \text{ [ A/cm}^2 \text{ ]}$ .

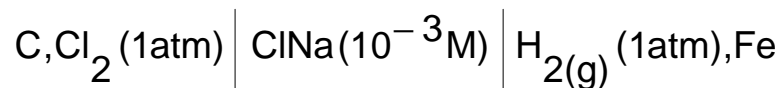
## SE 2.17

## ELECTROLISIS

Se desea generar hidrógeno por vía electroquímica para lo cual se usará la siguiente celda de electrólisis:



o esquemáticamente:



Si el voltaje aplicado es de 2.17 V. ¿Qué caudal inicial de  $\text{H}_2$  es generado, en  $\text{cm}^3/\text{h}$ , medido a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm?

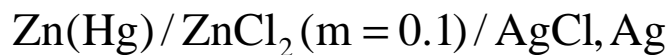
### DATOS:

- $T = 25^\circ\text{C}$ ; Constante de cuba =  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ ; Area del cátodo =  $0,75 \text{ cm}^2$ .
- Sobrepotencial anódico: despreciable; Sobrepotencial catódico:  $\eta [\text{V}] = 0.5 + 0.12 \log i [ \text{A}/\text{cm}^2 ]$ .
- Conductividad específica de la solución:  $\kappa = 1.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Para:  $\text{HClO} \leftrightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+ \quad K = 6 \times 10^{-8}$

## SE 2.18

## PILAS - ELECTRODO DE AMALGAMA

Para la pila:

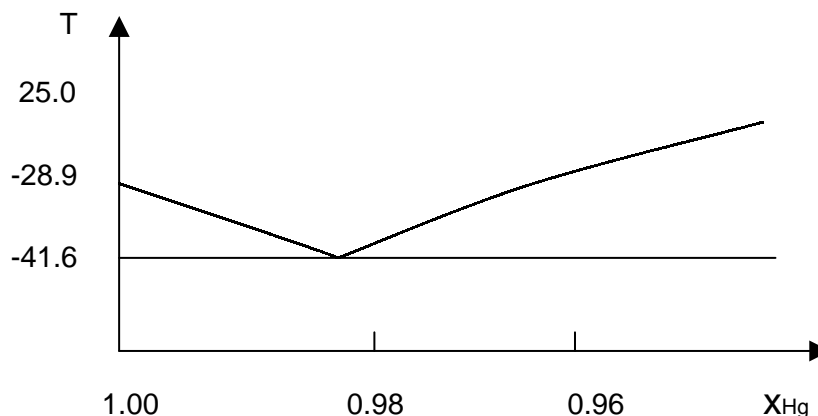


Se dispone de la siguiente información a  $T = 25^\circ\text{C}$ :

$$\gamma_{\pm} (\text{ZnCl}_2 0,1 \text{ m}) = 0.515$$

$x_{\text{Zn}}$	E/V
0.00499	1.05192
0.00999	1.06020
0.01997	1.06864
0.02753	1.07233
0.03600	1.07537





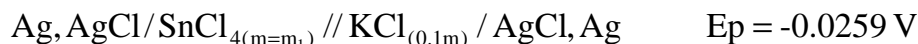
Evaluar:

- El  $E^0_{Zn(Hg)/Zn^{++}}$  definiendo claramente los estados tipos utilizados.
- Los coeficientes de actividad del Zn en la amalgama.
- Proponga una ecuación semiempírica y calcule sus constantes para los coeficientes de actividad determinados en b).

## SE 2.19

### PILAS - DISTRIBUCION - PRESION OSMOTICA

Se desea determinar la constante de distribución del  $SnCl_4$  en n-heptano y agua a  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Para ello se ponen en contacto una solución de dicha sal en agua, con n-heptano. Luego de alcanzado el equilibrio se determinó la presión osmótica de la solución de n-heptano, resultando ser  $\pi = 15\text{ atm}$ . La solución acuosa se usó en la siguiente pila:



Calcular:

- Las composiciones de la fase acuosa y la orgánica.
- La constante de la siguiente reacción:  $SnCl_{4n\text{-heptano}} \Leftrightarrow [Sn^{+4} + 4 Cl^-]_{\text{agua}}$   
tomando ERSP, EC x en la fase orgánica; y ERSI, EC m en la acuosa.
- La presión total del sistema a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

**DATOS:**

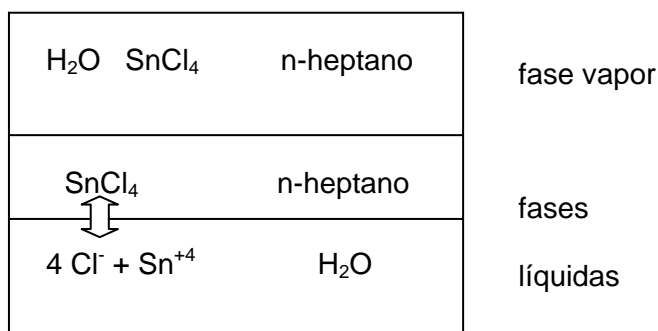
$$\ln \gamma_{SnCl_4} = \frac{820}{T} X_{n\text{-heptano}}^2 \quad \text{ERSP}$$

- En n-heptano:

$$\log p_{SnCl_4}^0 = 8.28949 - \frac{2061.07}{T(K)}$$

-  $\rho_{n\text{-heptano}} = 0.684\text{ gr/cm}^3$

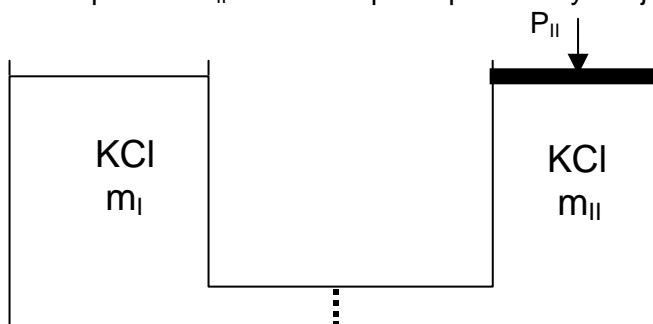
- Esquema del sistema:



## SE 2.20

### PILAS - PRESION OSMOTICA

Los compartimientos del dispositivo están llenos de una solución acuosa de KCl y separados por una membrana permeable al agua. El compartimiento de la izquierda está abierto a la atmósfera y sobre el derecho se aplica una presión  $P_{II}$  necesaria para que no haya flujo de agua a través de la membrana:



Calcular:

a)  $P_{II}$

b) La fuerza electromotriz de la pila:  $Ag, AgCl / KCl_{(m_I)} // KCl_{(m_{II})} / Cl_{2(1atm)}, Pt$

#### DATOS

-  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_I = 2.2$ ;  $m_{II} = 4.6$ ;  $\gamma_{\pm}^{\circ}(KCl\ 2.2\ m) = 0.577$ ;  $\gamma_{\pm}^{\circ}(KCl\ 4.8\ m) = 0.5879$

- Para soluciones acuosas de KCl:  $\rho\ (g/ml) = 0.997 + 0.04598\ m - 1.819\ 10^{-3}\ m^2$  para todo  $m$ .

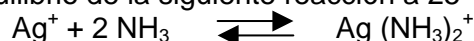
- Presión de vapor de agua en soluciones de KCl:  $p\ (mm\ Hg) = 23.734 - 0.7273\ m - 9.613\ 10^{-6}\ m^2$  para  $m \geq 2$ .

- Usar para el KCl:  $\log \gamma_{\pm}^{\circ} = \frac{-A\sqrt{m}}{1+\sqrt{m}} + b\ m$

## SE 2.21

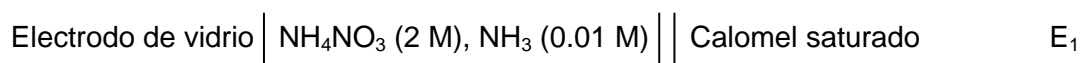
### PILAS - ELECTRODO DE VIDRIO

Determinar la constante de equilibrio de la siguiente reacción a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :

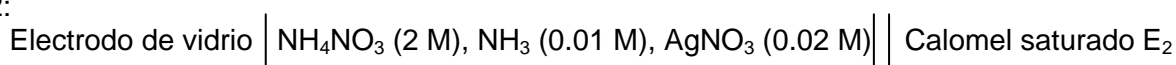


a partir de los siguientes datos:

PILA 1:



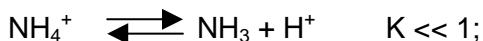
PILA 2:



donde las concentraciones son las iniciales.-

#### DATOS:

-  $E_1 - E_2 = 106.2\ mV$ ;



- Considerar además:  $\gamma_{Ag^+}^{0''} = \gamma_{Ag(NH_3)_2^+}^{0''}$

## SE 2.22

### PILAS - SOLVENTE NO ACUOSO

Calcular el  $E^0$  para la reacción en metanol:  $ZnCl_2 + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cl^- + Zn^0$

#### DATOS:

- A  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :  $Zn, ZnCl_{2(s)} / NaCl\ en\ MeOH\ (m_2) / Na-Hg / NaCl\ en\ agua\ (m_1) / AgCl, Ag$   $E_p = 1.111\ V$  siendo  $m_1 = m_2 = 0.0075$ .

$$- E_{\text{Na}^0/\text{Na}^+}^{0'} \Big|_{\text{MeOH}} = 2.78; \quad E_{\text{Zn}^0/\text{Zn}^{++}}^{0'} \Big|_{\text{MeOH}} = 0.74$$

- La solubilidad del  $\text{ZnCl}_2$  en metanol es mayor que  $10^{-4}$  molar.

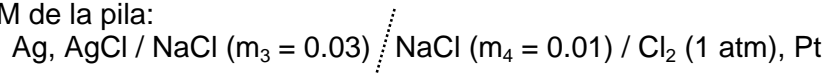
- Suponer válida, para la solución en metanol, la ley límite de Debye - Hückel.

### **SE 2.23**

#### NUMERO DE TRANSPORTE - PILA CON TRANSPORTE

Durante la electrólisis de una solución de  $\text{NaCl}$  de concentración  $m_1$  con ánodo de platino y cátodo de  $\text{Ag, AgCl}$ ; en un aparato de Hittorf; se verificó desprendimiento de  $\text{Cl}_2$ . Terminada la experiencia, el peso de la solución del compartimiento anódico fue de 95.6039 g y la molalidad = 0.018607. La intensidad de corriente fue 0.0016 A y el tiempo de electrólisis 344 min.

Determinar la FEM de la pila:



#### **DATOS:**

- A 25 °C:  $\text{Ag, AgCl} / \text{NaCl} (m_2 = 0.1) / \text{Na (Hg)} / \text{NaCl} (m_1) / \text{AgCl, Ag}$   $E_p = 0.07545 \text{ V}$

### **SE 2.24**

#### PILA QUIMICA

Para la pila a 25 °C:  $\text{Pt, H}_2 (1 \text{ atm}) / \text{HCl} (m) / \text{MCl}_{(s)}, \text{M}_{(s)}$  se determinó la dependencia de la fem con la concentración de  $\text{HCl}$ , obteniéndose la siguiente información:

m	$E_p/V$
0.003215	0.52053
0.005619	0.49257
0.009138	0.46860
0.013407	0.44974
0.02563	0.41824

Determinar el  $E_p^0$  y los coeficientes de actividad del  $\text{HCl}$ .

### **SE 2.25**

#### PILA DE CONC. S\TRANSPORTE - SOLVENTE NO ACUOSO

Se desea conocer el valor de la constante de disociación del ácido acético en una mezcla de agua-metanol, a una temperatura T. Para ello se construyó la siguiente pila cuya FEM a la temperatura T es 0.131 V:



#### **DATOS:**

-  $m_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ ;  $m_2 = 0.1$

- El solvente en ambos compartimientos es una solución agua-metanol de composición tal que a la temperatura T está en equilibrio con un vapor con una  $p_{\text{agua}} = 5.256 \text{ mm Hg}$  y  $p_{\text{metanol}} = 33.295 \text{ mm Hg}$ . Verificar que  $T = 10 \text{ °C}$ .

- Para la solución agua - metanol se cumple:

-  $\rho = 0.8842$  a la temperatura T.

- Constante dieléctrica  $D = 78.8 - 47.3 w$  donde  $w$  = fracción másica de metanol.

- Considerar las constantes de Van Laar y las constantes dieléctricas independientes de T.

- Despreciar la solubilidad del  $\text{AgAc}(s)$ .

**SE 2.26****PILA DE CONC. C/TRANSPORTE - SOLVENTE NO ACUOSO**

Calcular la FEM de la siguiente pila a  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ :  $\text{Zn(s)} / \text{ZnCl}_2 (m_1) // \text{ZnCl}_2 (0.03) / \text{Zn(s)}$

**DATOS:**

- El solvente es agua.
- Para la pila, a  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ :  $\text{Zn(s)} / \text{ZnCl}_2 (m_1)$  (en agua y etanol al 50% en peso) /  $\text{AgCl(s)}$ ,  $\text{Ag(s)}$
- $E_p = 1.1646\text{ V}$ ;  $E_T^0 = 0.98\text{ V}$ ;  $D = 21 + 0.56 w$  donde  $w = \%$  en peso de agua;
- $\rho =$  densidad de la solución =  $0.9098\text{ g/cm}^3$ .

**SE 2.27****PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO**

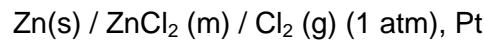
Calcular la FEM de la siguiente pila, a  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ :  $\text{Ag(s)} / \text{AgNO}_3 (m_1) // \text{K}_2\text{CO}_3 (m_2) / \text{H}_2 (1\text{ atm})$

**DATOS:**

- Conductividad específica de la sol. de  $\text{AgNO}_3 = 8.5 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .
- Primera constante de disociación del  $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-6.353}$ .
- Segunda constante de disociación del  $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-10.329}$ .
- $m_2 = 0.03$ .

**SE 2.28****CINETICA ELECTROQUIMICA**

Determinar la diferencia de potencial obtenida de la siguiente celda cuando circula una corriente de  $1\text{ A}$ , a  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ :

**DATOS:**

- Conductividad de la solución =  $4.473 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .
- La reacción anódica posee control difusional ( $i_L = 5.5 \cdot 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ ).
- La reacción catódica posee control activado ( $i_0 = 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ ,  $\alpha_C = 0.45$ ).
- Los electrodos son planos, paralelos, de  $200\text{ cm}^2$  de área, separados  $5\text{ mm}$ .

**SE 2.29****PILA DE CONCENTRACION DE ELECTRODO**

Para la pila:  $\text{TI (en amalgama de } x_{\text{TI}} = x_2') / \text{TICI (m)} / \text{TI (en amalgama de } x_{\text{TI}} = x_2)$  se han obtenido los siguientes datos, a  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  y  $x_2' = \text{cte}$ :

<b>N</b>	<b><math>x_2</math></b>	<b><math>-E/V</math></b>
1	0.003259	0
2	0.01675	0.04555
3	0.03723	0.07194
4	0.04856	0.08170
5	0.0986	0.11118
6	0.168	0.13552
7	0.2074	0.1451
8	0.2701	0.15667

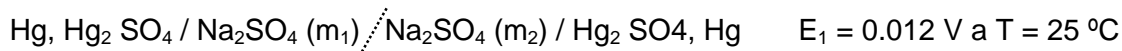
Adoptando los estados de referencia y estados tipo que considere más adecuados, calcule:

- a) El coeficiente de actividad del TI en amalgama para cada concentración de la tabla.
- b) El coeficiente de actividad del Hg en la amalgama para las concentraciones que corresponden a  $N = 2; 3; 4; 8$ .

### SE 2.30

### PILA DE CONCENTRACION CON TRANSPORTE

A partir de la FEM de la siguiente pila:



determinar el número de transporte del ión  $\text{SO}_4^{2-}$ , siendo  $m_2 = 0.2$ .

#### DATOS:

- Pt,  $\text{H}_2$  (P) /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $m_1$ ), NaOH ( $m_2$ ) / Na(Hg) / NaOH ( $m_2$ ) /  $\text{H}_2$  (P), Pt  $E_2 = 0.030\text{V}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Coeficientes b de la ecuación de D-H expandida:

válidos para  $\mu < 2.2$  ( $\mu = 0.5 \sum z_i^2 m_i$ ).

### SE 2.31

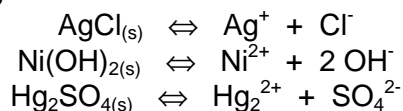
### PILAS

Para la reacción:  $\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_{2(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$  evaluar  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sabiendo que para la pila:  $\text{Zn}_{(s)} / \text{ZnCl}_2 (m) / \text{AgCl}_{(s)}, \text{Ag}_{(s)}$  se cumple:

### SE 2.32

### POTENCIALES NORMALES

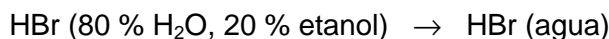
A partir de los datos disponibles en la tabla de potenciales normales de electrodo, evaluar las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



### SE 2.33

### PILA QUIMICA - MEZCLA DE SOLVENTES

Determinar el  $\Delta G^\circ$  y el  $\Delta H^\circ$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  para el proceso:



#### DATOS:

- Para la siguiente pila: Pt,  $\text{H}_2$  (1atm) / HBr (m, 80 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 % EtOH) / Cu Br (s), Cu (s) se obtuvieron los siguientes datos a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ :

E (mV)	337,71	335,60	333,47
m	0,10211	0,10635	0,1108

- La ecuación aplicable en dicho rango de concentraciones es:

$$a = 3,04 \text{ A}^\circ$$

- La constante dieléctrica del solvente varía linealmente con la composición.

- Puede considerarse además que en dicho solvente se cumple para dicha pila:  $\partial E^\circ / \partial T = -10^{-3}$ .

### **SE 2.34**

#### PILA QUIMICA - EQUILIBRIO DE DISTRIBUCION

Se tiene una mezcla benceno-agua en equilibrio líquido-vapor a 1 atm. La composición global es la del eutéctico. Se enfría el sistema y se condensa completamente. El peso total del líquido es 2500 g.

Se agregan 5 g de ácido propiónico a este sistema. Calcular el pH de la fase acuosa y la concentración de ácido propiónico en el agua y en el benceno.

#### **DATOS:**

- Para la pila: Pt, H<sub>2</sub> / Ac. Propiónico (0,1 m) // KCl (0,01) / Ag Cl, Ag E = 0,516 V (T = 25 °C).
- Para la distribución de Ac. propiónico en agua y benceno se obtuvo (T = 25 °C):

m <sub>B</sub>	m <sub>A</sub> ) <sub>T</sub> <sup>2</sup> / m <sub>B</sub>
0,1772	0,0063
0,0700	0,0057
0,0199	0,0051
0,0101	0,0049
0,00932	0,0047

- Agua y benceno son totalmente inmiscibles.
- El Ac. propiónico no se disocia en benceno.

#### - Nomenclatura:

m<sub>B</sub> : Concentración de Ac propiónico en benceno.

m<sub>A</sub> : Concentración de Ac. propiónico en agua.

m<sub>H+</sub>: Concentración de H<sup>+</sup> en agua.

m<sub>A</sub>)<sub>T</sub> ≡ m<sub>A</sub><sup>0</sup> : concentración total de propiónico en agua (m<sub>A</sub> + m<sub>H+</sub>).

### **SE 2.35**

#### PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO

Un recipiente con agua destilada se contaminó con CNH. Se desea conocer la concentración total de CNH. Para ello se armaron las siguientes pilas y se determinó el valor de la FEM:

(I) - Pt, H<sub>2</sub> (1 atm) / agua contaminada // KCl (m) / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg Ep = 0.7435 V a 25°C

(II) - Pt, H<sub>2</sub> (1 atm) / HCl (0.01) // KCl (m) / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg Ep = 0.4570 V a 25°C

De bibliografía se obtuvo el valor de la constante de disociación del CNH a 25°C: K<sub>CNH</sub> = 6.2 · 10<sup>-10</sup>.

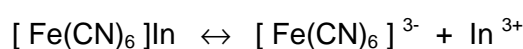
### **SE 2.36**

#### PILA QUIMICA - SOLVENTE NO ACUOSO

Calcular la fem de la siguiente pila:

In / [ Fe(CN)<sub>6</sub> ]In // InCl<sub>3</sub> (0,01m) / AgCl, Ag

En el solvente no acuoso utilizado en la pila, el InCl<sub>3</sub> es un electrolito fuerte, mientras que el hexacianoferrato de indio se halla parcialmente disociado según:



#### **DATOS:**

- T = 25 °C

- Para el compartimento de la izquierda:  $\chi = 1,74 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

- A la temperatura de la pila, para [ Fe(CN)<sub>6</sub> ]In:

$C_0$ (mol/l)	$\gamma/N_0$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ eq}^{-1}$ )
$1,2 \cdot 10^{-5}$	158,17
$5,5 \cdot 10^{-5}$	138,52
$7,8 \cdot 10^{-5}$	132,44
$1,0 \cdot 10^{-4}$	126,63
$4,2 \cdot 10^{-4}$	94,54

- Constantes de Debye-Hückel:  $A = 0,4225$   $a_B = 1$
- $E^0_p = 0,553 \text{ V}$
- Densidad del solvente =  $0,9 \text{ g/cm}^3$ .

## SE 2.37

### PILA QUIMICA - NUMERO DE TRANSPORTE

De la siguiente pila (I) a  $55^\circ\text{C}$ : Pt,  $\text{H}_2$  (1 atm) / HCl (m) /  $\text{Cl}_2$  (1 atm), Pt donde  $0,1 < m < 0,18$ , se diluyó una alícuota de la solución a la mitad de su concentración y se obtuvo:

$$t_+/t_- = 4,1344 \quad (\text{a } T = 55^\circ\text{C})$$

Además se conoce que para la pila (II): Pt,  $\text{H}_2$  (1 atm) / HCl (m=0,161) / AgCl, Ag  $E_p = 0,3274 \text{ V}$  a  $T = 55^\circ\text{C}$ .

- Calcular la fem de la pila I.
- Calcular la actividad del agua en la solución de la pila I.

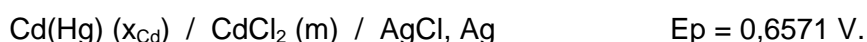
#### **DATOS:**

- Considerar:  $\Delta C_p = 0$  para las reacciones en las pilas.

## SE 2.38

### PILA QUIMICA - ELECTRODO DE AMALGAMA

Para determinar la concentración de una solución de  $\text{CdCl}_2$  ( $m > 0,1$ ), se armó la siguiente pila y se obtuvo el valor de la fem a  $25^\circ\text{C}$ :



También se dispone de la siguiente información:

- Valores de coeficientes de actividad del  $\text{H}_2\text{O}$  para distintas concentraciones de  $\text{CdCl}_2$ :

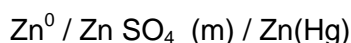
$m_{\text{CdCl}_2}$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,07	1,00153
0,09	1,00222
0,12	1,00337
0,15	1,00467

- $\ln \gamma^\pm = -a(m)^{0,5} + bm$  rango de validez:  $0,2 < \mu < 0,7$ .
- Valores de fem de la pila utilizada para distintas concentraciones  $\text{CdCl}_2$ :

$m_{\text{CdCl}_2}$	$E_p$ (V)
$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,87542
$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,83697
$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,78528
$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,72137

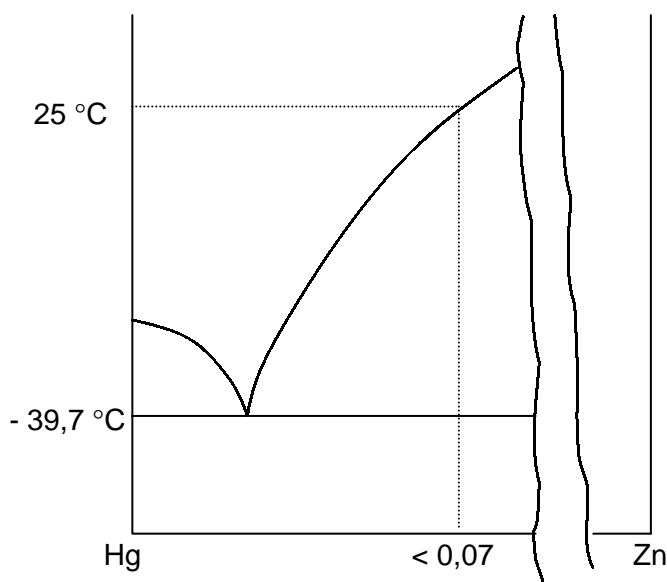
**SE 2.39****PILA DE CONCENTRACION DE ELECTRODO**

Los coeficientes de actividad del Zn en una solución líquida de Zn-Hg a 25 °C en un rango de composiciones de  $0 < x_{Zn} < 0,07$  ajustan a la expresión:  $\gamma_{Zn}^0 = 1 - A \cdot x_{Zn}$ .  
A partir de las mediciones realizadas en la siguiente pila:

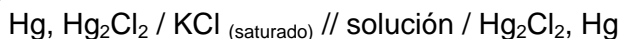


$x_{Zn}$	$E_p \cdot 10^3 (V)$
0,010	19,912
0,015	14,982
0,020	11,566
0,025	8,982
0,030	6,928

- Determinar el valor de A.
- Obtenga la expresión del coeficiente de actividad del Hg como una función de  $x_{Zn}$ . Determine el valor de las constantes que intervienen.
- Obtenga el valor de la fracción molar del Zn de saturación en dicha amalgama. Aclaración: este valor es menor que 0,07 ( $x_{Zn}^s < 0,07$ ).

**SE 2.40****PILA DE CONCENT. SIN TRANSPORTE - EQUILIBRIO QUIMICO**

Para eliminar los iones  $Pb^{2+}$  de 1 Kg de una solución de  $Pb(NO_3)_2$ , se agregan 29,82 g de KCl, precipitando así  $PbCl_2$ . Con la solución sobrenadante se arma la siguiente pila, siendo el valor de su fem  $E_p = 0,07748 V$  a 25 °C:



Determine:

- La concentración de  $Pb^{2+}$  en la solución final
- La concentración de  $Pb(NO_3)_2$  en la solución inicial

**DATOS:**

- Constante de solubilidad de  $PbCl_2$ :  $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ .
- Considerar válida la ecuación de Debye-Hückel para valores de fuerza iónica superiores a 0,1.



**SE 2.41****PILA DE CONCENTRACION SIN TRANSPORTE**

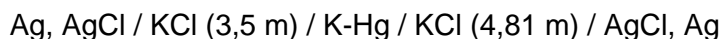
A la siguiente pila ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\text{Ag, AgCl} / \text{KCl} (m_1) / \text{K(Hg)} / \text{KCl} (m_2) / \text{AgCl, Ag}$   
 se le midió la fem a distintos valores de  $m_1$ , utilizando  $m_2 = \text{cte}$ . Luego de cada medida se tomó una alícuota de la solución y se determinó la presión parcial de agua en equilibrio ( $P_w$ ). Con estos datos se construyó la tabla:

Ep (V)	$P_w$ (mmHg)
0,18929	21,51856
0,18032	21,8998
0,16941	22,2361
0,15564	22,6298
0,14667	22,8477
0,13776	23,0075
0,12491	23,1689

- a) Determinar  $E_p$  para  $m_1 = 1,2$ .  
 b) Determinar  $a_w$  para  $m_1 = 1,2$ .

**SE 2.42****PILA DE CONCENTRACION SIN TRANSPORTE**

a) Determinar la FEM de la siguiente pila a  $25^\circ\text{C}$ :



haciendo uso de la siguiente ecuación, válida para soluciones concentradas de KCl:

$$(m \geq 2)$$

b) Sabiendo que la FEM de la siguiente pila es de  $1,9849 \text{ V}$ , calcular  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  correspondiente a la solución de KCl ( $4,81 \text{ m}$ ):

**SE 2.43****PILA DE CONCENT. SIN TRANSPORTE - EQUILIBRIO QUIMICO**

Calcular la concentración de  $\text{AgNO}_3$  que hace que una solución de AcH  $2 \text{ N}$  alcance un  $\text{pH} = 2$ .

**DATOS:**

- $K_D$  del AcH =  $1,7 \cdot 10^{-5}$ .
- Solución saturada de  $\text{AcAg}_{(s)}$ :  $\chi = 4,43 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (solubilidad del  $\text{AcAg} < 0,1$ ).
- Para la pila:  
 $\text{Ag} / \text{AcH} (2 \text{ N}), \text{AgNO}_3 (0,2 \text{ m}) // \text{AgNO}_3 (0,05) / \text{Ag}$   $E_p = -0.0336 \text{ V}$  (no hay precipitado).

- Para  $\mu > 0,1$  en solución:

- Suponer densidad de las soluciones igual a 1.

**SE 2.44****PILA DE CONCENT. CON Y SIN TRANSPORTE - HITTORF**

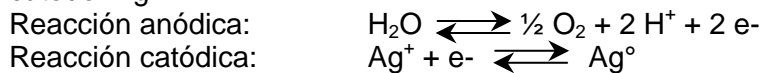
Calcular la FEM de la pila:  $\text{Ag} / \text{AgNO}_3 (0.1 \text{ m}) \parallel \text{AgNO}_3 (0.3 \text{ m}) / \text{Ag}$

**DATOS:**

- Para la pila:  $\text{Ag} / \text{AgNO}_3 (0.1 \text{ m}) \parallel \text{AgNO}_3 (0.35 \text{ m}) / \text{Ag}$   $E_p = 0.031 \text{ V}$
- En soluciones de  $\text{AgNO}_3$  de  $\mu > 0.1$ :

✖

- La densidad para una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.2 m es de 1.02 g/ml.
- En la electrólisis de una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.2 m, el compartimento anódico luego de la electrólisis pesó 100 g, contenía 1.65 g de  $\text{Ag}^+$  y el pH era igual a 1. Los electrodos: ánodo: Pt; cátodo: Ag.

**SE 2.45****PILA DE CONCENT. CON TRANSPORTE - EQUILIBRIO QUIMICO**

Determinar el número de transporte  $t_{\text{H}^+}$  en la siguiente pila, a  $T = 25^\circ\text{C}$ :



En los compartimentos I y D se encuentran una solución acuosa resultante de burbujear  $\text{SO}_2(\text{g})$ . En el compartimento izquierdo con  $P_{\text{SO}_2}^{\text{I}} = 90 \text{ mmHg}$  y en el compartimento derecho con  $P_{\text{SO}_2}^{\text{D}} = 10 \text{ mmHg}$ .

**DATOS:**

- Con la pila (1) se realizaron una serie de experiencias manteniendo constante  $P^{\text{I}} = 90 \text{ mmHg}$  y variando  $P^{\text{D}}$  se obtuvo la siguiente tabla de valores:

$P^{\text{D}} / \text{mmHg}$	90	40.25	17.2	3.5	1.53
$E / \text{mV}$	0	8.25	17.05	33.80	42.60

- En la absorción del  $\text{SO}_2(\text{g})$  se puede considerar que ocurren las siguientes reacciones:

