

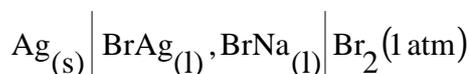
SE 2.1

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_{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

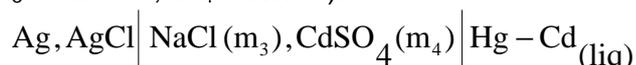
Se desea conocer la fem de la siguiente pila a 25 °C:



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:

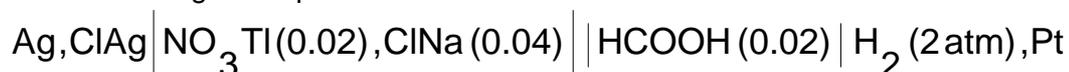
X_{Cd}	E
0.01	-1.0029
0.05	-1.0273
0.07	-1.0335
0.1	-1.0409
0.15	-1.0509

- La amalgama Hg-Cd es líquida.

SE 2.3

PILAS QUÍMICAS - EQUILIBRIO QUIMICO

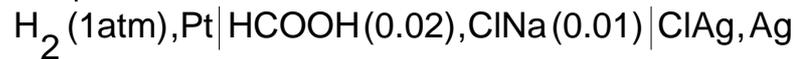
Calcular la fem de la siguiente pila a 25 °C:



DATOS:

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

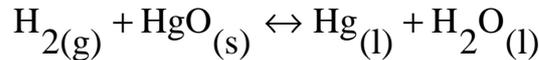
- La fem de la siguiente pila a 25°C es E = 0,505 V:



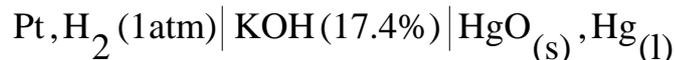
- El ácido fórmico es débil.

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

a) Para el siguiente proceso:



se desea conocer el Δh° utilizando los valores de la fem de la pila (Δh° no es función de la temperatura):



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

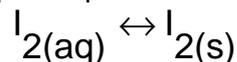
Además para soluciones de KOH al 17.4% se conoce:

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

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 H_2O . 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

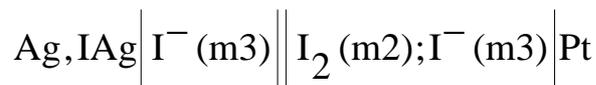
Determinar el cambio de energía libre tipo del proceso:



a 25 °C tomando para el I_2 (aq.) ERSI, escala de concentración molalidad.

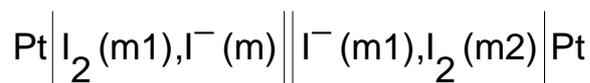
Utilizar en el cálculo los siguientes datos:

PILA I:



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

PILA II:

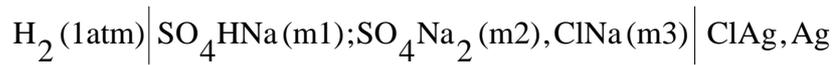


$$E_{pII} = 0,148 \text{ V} \quad ; \quad m = 0,08 \quad ; \quad m_1 = 0,01$$

Las concentraciones son las iniciales.

SE 2.6 PILAS QUÍMICAS

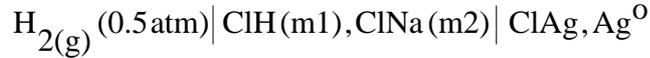
1) Con los datos obtenidos de la siguiente pila, determinar la segunda constante de disociación del H_2SO_4^- .



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:



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

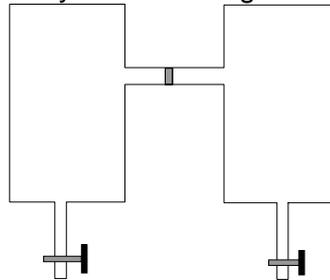
$$\bar{h}_{\text{ClH}}^\infty = -39850 \text{ cal/mol}$$

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 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 H_2 a 1 atm a través del electrodo de Pt.

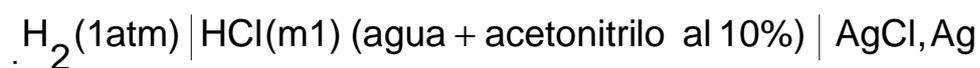
NOTA:

- 1) Durante la electrólisis se verificó desprendimiento de 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° .

b) Trabajando con la misma pila anterior se obtuvo el valor de E° a dos temperaturas diferentes:

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

- A partir de estos datos calcule E°_{298K} y compare con el valor de a).
 c) Obtenga el valor de ΔG° y ΔH° 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) / Na₂SO₄ (m) / Hg₂SO₄ (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

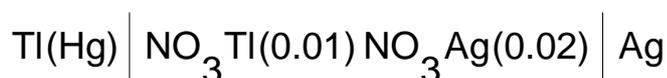
DATOS:

- Kps del AgAc_(s) > 10⁻³.
- Despreciar la hidrólisis de los iones Ac⁻ y SO₄⁻², 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: $\ln \gamma_{Tl}|_{líq} = \frac{2167.1}{T} X_{Hg(líq)}^2$

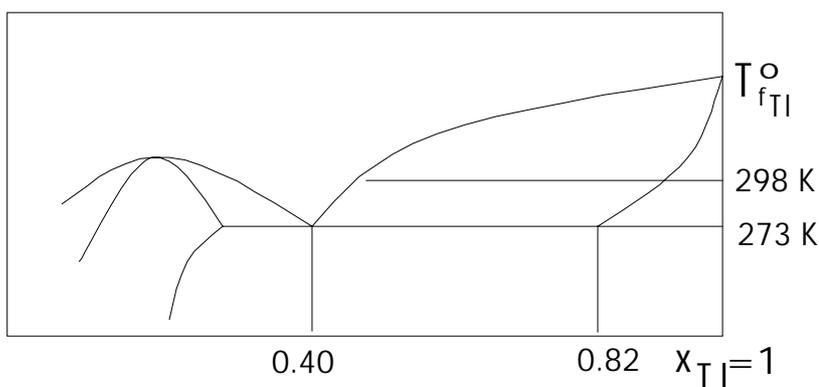
- En la fase sólida se cumple: $\ln \gamma_{Tl}|_{sól} = \frac{A}{T} X_{Hg(sól)}^2$

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

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

- Suponer los λ_f independientes de T.

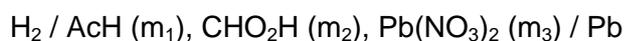
- Diagrama de equilibrio:



SE 2.11

PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO

Calcular la fem de la siguiente pila (CHO₂H: 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.

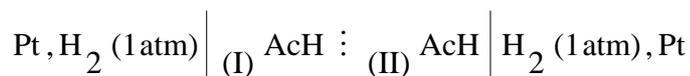
- Para soluciones de ácido fórmico en agua:

m	χ (cm ⁻¹ Ω ⁻¹)
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.

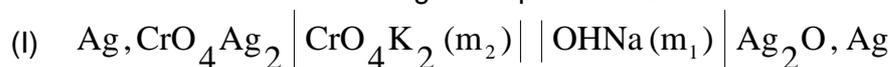
DATOS:

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

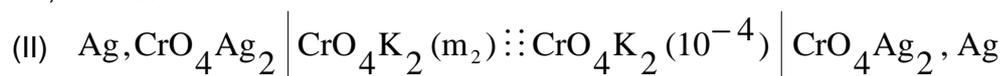
SE 2.13

PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO

Calcular el pH de la solución de NaOH de la siguiente pila a 25°C :



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



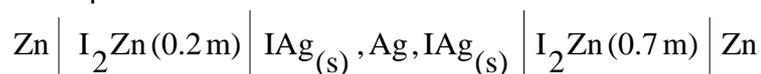
$E_{\text{pII}} (18^\circ\text{C}) = 0,0173 \text{ V}$; $\lambda^\circ \text{CrO}_4^{-2} (18^\circ\text{C}) = 83.4$

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

SE 2.14

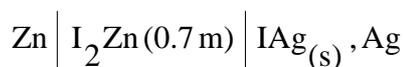
PILA DE CONCENTRACION DE ELECTROLITO SIN TRANSPORTE

1) Determinar la fem de la pila:



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

2) Calcular la fem de la pila a 25°C :



DATOS:

- Para el I_2Zn 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:

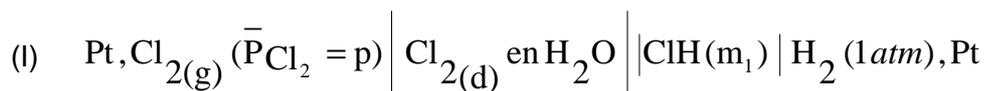
$$\bar{h}(0.2 \text{ m}) - \bar{h}(0.7 \text{ m}) = 4449 - 0.0614 T^2 \quad [\text{cal/mol}]$$

- Para una solución 0.2 molal de ZnI_2 a 25°C se determinó que $\gamma_{\pm}^{\circ'} = 0.570$ (ERSI - ECX).

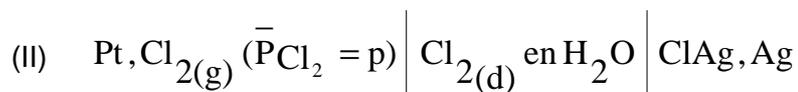
SE 2.15

PILA QUIMICA - EQUILIBRIO DE DISTRIBUCION

Determine el valor de la K_d (constante de distribución) del Cl_2 entre H_2O y Cl_4C a $T = 273 \text{ K}$ adoptando para el 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 inmiscible de Cl_4C . 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 Cl_2 en Cl_4C se comporta en forma perfecta.
- Para la Hidrólisis del Cl_2 : $\text{Cl}_{2(d)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{ClOH}$ se puede considerar al HClO como no disociado.
- Para $T = 273 \text{ K}$ la conductividad específica del 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 Cl_2 en H_2O 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} A :



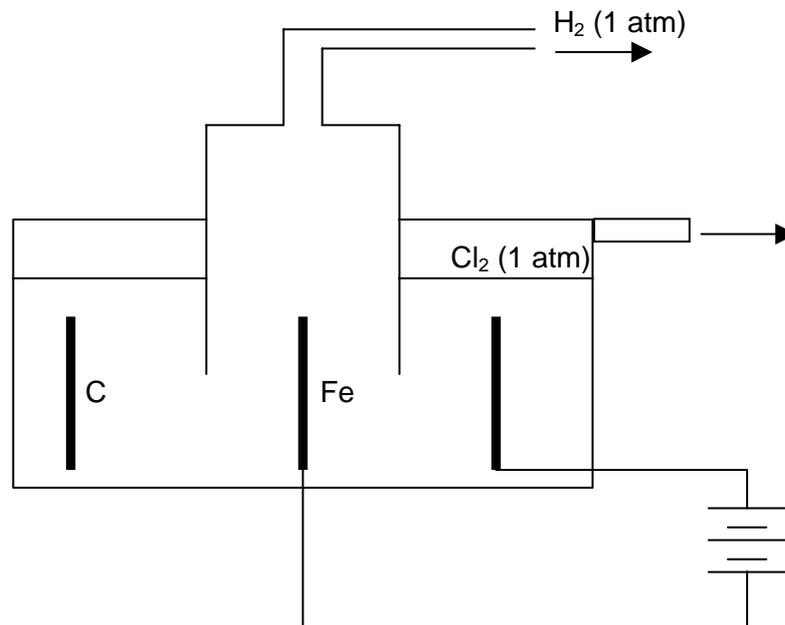
DATOS:

- $m_1 = 1,4 \times 10^{-3}$; $m_2 = 5 \times 10^{-3}$; $m_3 = 2 \times 10^{-4}$
- $\kappa_a = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ (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: $\eta (\text{V}) = 0,38 + 6,1 \times 10^{-2} \ln i \text{ [A/cm}^2 \text{]}$.

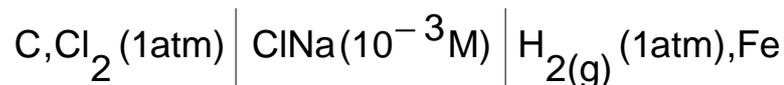
SE 2.17

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 H_2 es generado, en cm^3/h , medido a 25°C y 1 atm?

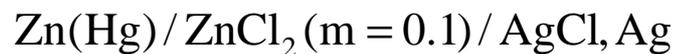
DATOS:

- $T = 25^\circ\text{C}$; 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

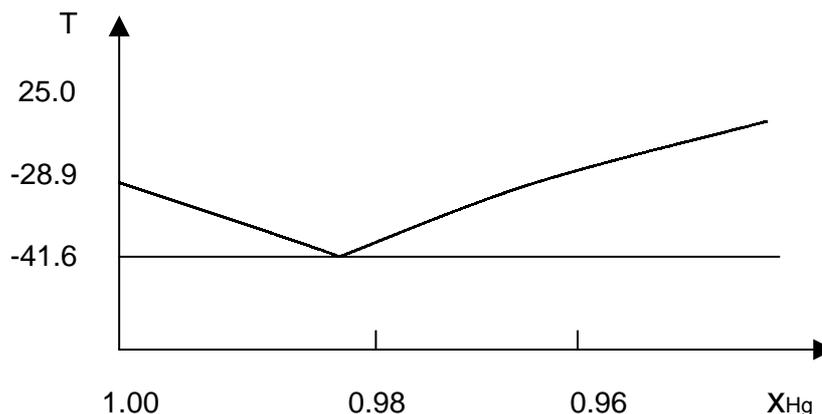
Para la pila:



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

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

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



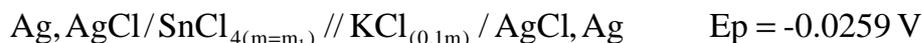
Evaluar:

- 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:

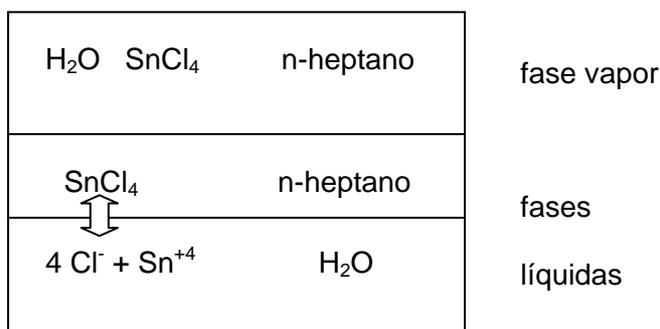
$$\ln \gamma_{SnCl_4} = \frac{820}{T} X_{n\text{-heptano}}^2 \quad \text{ERSP}$$

- En n-heptano:

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

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

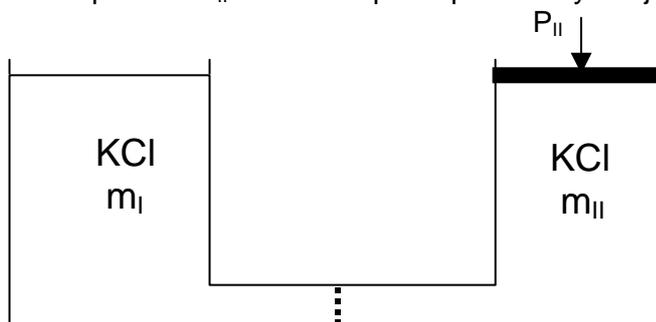
- Esquema del sistema:



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

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

- 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

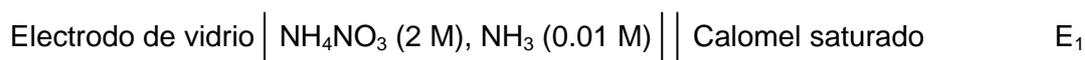
PILAS - ELECTRODO DE VIDRIO

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



a partir de los siguientes datos:

PILA 1:



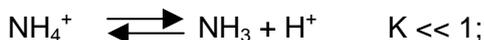
PILA 2:



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 $25\text{ }^{\circ}C$: $Zn, ZnCl_{2(s)} / NaCl\ en\ MeOH\ (m_2) / Na-Hg / NaCl\ en\ agua\ (m_1) / AgCl, Ag$ $E_p = 1.111\ V$ 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 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 NaCl de concentración m_1 con ánodo de platino y cátodo de Ag, AgCl; en un aparato de Hittorf; se verificó desprendimiento de 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: $\text{Ag, AgCl} / \text{NaCl} (m_2 = 0.1) / \text{Na (Hg)} / \text{NaCl} (m_1) / \text{AgCl, Ag} \quad E_p = 0.07545 \text{ V}$

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 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 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 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) / AgCl(s) , 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 g/cm^3 .

SE 2.27**PILA QUIMICA - EQUILIBRIO QUIMICO**

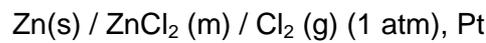
Calcular la FEM de la siguiente pila, a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{Ag(s)} / \text{AgNO}_3 (m_1) // \text{K}_2\text{CO}_3 (m_2) / \text{H}_2 (1\text{ atm})$

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 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 cm^2 de área, separados 5 mm .

SE 2.29**PILA DE CONCENTRACION DE ELECTRODO**

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

N	x_2	$-E/V$
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

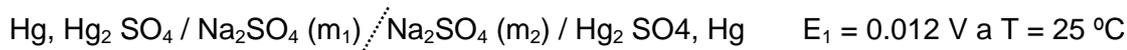
Adoptando los estados de referencia y estados tipo que considere más adecuados, calcule:

- 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 SO_4^{2-} , siendo $m_2 = 0.2$.

DATOS:

- Pt, H_2 (P) / Na_2SO_4 (m_1), NaOH (m_2) / Na(Hg) / NaOH (m_2) / 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

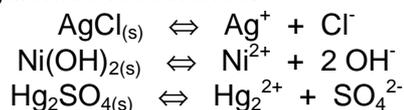
PILAS

Para la reacción: $\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_{2(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$ evaluar ΔG° , ΔH° y ΔS° 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 ΔG° y el ΔH° a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para el proceso:



DATOS:

- Para la siguiente pila: Pt, H_2 (1atm) / HBr (m, 80 % H_2O , 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, H₂ / 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 _B	m _A) _T ² / m _B
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_B : Concentración de Ac propiónico en benceno.

m_A : Concentración de Ac. propiónico en agua.

m_{H+}: Concentración de H⁺ en agua.

m_A)_T ≡ m_A⁰ : concentración total de propiónico en agua (m_A + m_{H+}).

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, H₂ (1 atm) / agua contaminada // KCl (m) / Hg₂Cl₂, Hg Ep = 0.7435 V a 25°C

(II) - Pt, H₂ (1 atm) / HCl (0.01) // KCl (m) / Hg₂Cl₂, 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_{CNH} = 6.2 · 10⁻¹⁰.

SE 2.36

PILA QUIMICA - SOLVENTE NO ACUOSO

Calcular la fem de la siguiente pila:

In / [Fe(CN)₆]In // InCl₃ (0,01m) / AgCl, Ag

En el solvente no acuoso utilizado en la pila, el InCl₃ 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)₆]In:

C_0 (mol/l)	γ/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°C : Pt, H_2 (1 atm) / HCl (m) / 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, 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 CdCl_2 ($m > 0,1$), se armó la siguiente pila y se obtuvo el valor de la fem a 25°C :



También se dispone de la siguiente información:

- Valores de coeficientes de actividad del H_2O para distintas concentraciones de CdCl_2 :

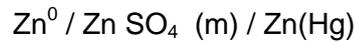
m_{CdCl_2}	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,07	1,00153
0,09	1,00222
0,12	1,00337
0,15	1,00467

- $\ln \gamma_{\pm}^0 = -a (m)^{0,5} + bm$ rango de validez: $0,2 < \mu < 0,7$.
- Valores de fem de la pila utilizada para distintas concentraciones CdCl_2 :

m_{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

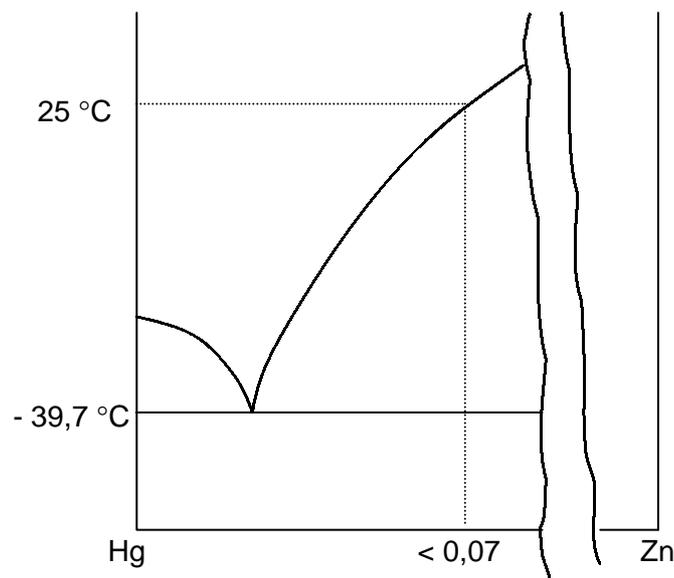
SE 2.39**PILA DE CONCENTRACION DE ELECTRODO**

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:

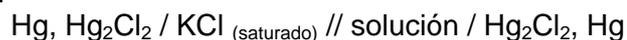


x_{Zn}	$E_p \cdot 10^3 (V)$
0,010	19,912
0,015	14,982
0,020	11,566
0,025	8,982
0,030	6,928

- 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**

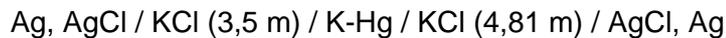
A la siguiente pila ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\text{Ag, AgCl} / \text{KCl} (m_1) / \text{K(Hg)} / \text{KCl} (m_2) / \text{AgCl, Ag}$ se le midió la fem a distintos valores de m_1 , utilizando $m_2 = \text{cte}$. Luego de cada medida se tomó una alícuota de la solución y se determinó la presión 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°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 γ_{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 AgNO_3 que hace que una solución de AcH 2 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**

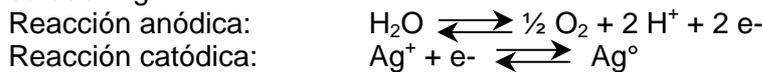
Calcular la FEM de la pila: $\text{Ag} / \text{AgNO}_3 (0.1 \text{ m}) \parallel \text{AgNO}_3 (0.3 \text{ m}) / \text{Ag}$

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 AgNO_3 de $\mu > 0.1$:

✖

- La densidad para una solución de AgNO_3 0.2 m es de 1.02 g/ml.
- En la electrólisis de una solución de AgNO_3 0.2 m, el compartimento anódico luego de la electrólisis pesó 100 g, contenía 1.65 g de 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_{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^{D} se obtuvo la siguiente tabla de valores:

$P^{\text{D}} / \text{mmHg}$	90	40.25	17.2	3.5	1.53
E / 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:

