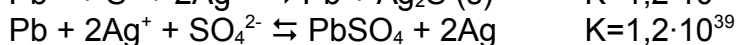
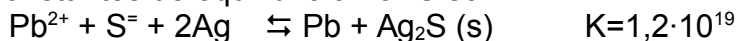




Q3. Se construyen dos celdas electroquímicas cuyas reacciones globales y las correspondientes constantes de equilibrio a 25 °C son:



Sabiendo que $E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0,356\text{V}$ y $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{V}$; calcular el valor de del producto de solubilidad del Ag_2S a 25 °C.

Si la f.e.m. de la 2ª celda es 0,890 y la concentración de Ag_2SO_4 en disolución es 0,001 molar. Determinar el coeficiente de actividad iónica media del Ag_2SO_4 .

Enunciado indica S^{2-} cuando según IUPAC la notación es S^{2-}

<http://www.fiquipedia.es/home/recursos/quimica/formulacion#TOC-Formulaci-n-de-la-carga-de-los-iones:-es-An-y-no-A-n>

Referencias:

Resuelto por [sleepylavoisier](http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018#p18017) en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018#p18017>

Para la primera celda:

Cátodo: Pb se está reduciendo al pasar de estado de oxidación +2 a 0, un átomo y capta $2e^-$

Ánodo: Ag se está oxidando y pasa estado de oxidación 0 a +1, son dos átomos y cede $2e^-$

En la segunda celda:

Ánodo: Pb se está oxidando al pasar de estado de oxidación 0 a +2,

Cátodo: Ag se está reduciendo de estado de oxidación +1 a 0.

Primera celda: si utilizamos la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{[\text{S}^{2-}][\text{Pb}^{2+}]}\right) \quad \text{Para } 25^\circ\text{C tomamos } E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log\left(\frac{1}{[\text{S}^{2-}][\text{Pb}^{2+}]}\right)$$

(el valor de 0,05916 no es dato, cómo obtenerlo comentado en Cataluña 1994 B5)

Podemos obtener el valor de E° para la pila, tomando $E=0$, $n=2$

$$0 = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log(1,2 \cdot 10^{19}) \Rightarrow E^\circ = 0,564\text{V}$$

La reacción del cátodo es



Como $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \rightarrow E^\circ_{\text{ánodo}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{pila}} = -0,126 - 0,564 = -0,69\text{V}$

La reacción del ánodo es (nombramos como A para luego usar en Hess)

A: $\text{S}^{2-} + 2\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2e^-$, con $E(\text{A})=0,69\text{V}$ (el potencial calculado es de reducción, y la ecuación se plantea y se usa en Hess como oxidación)

Que se parece pero no es la reacción inversa de la disociación; tenemos que usar la segunda celda para obtener información

Segunda celda: si utilizamos la ecuación de Nernst

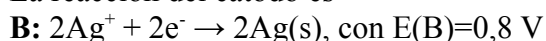
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]}\right) \quad \text{Para } 25^\circ\text{C tomamos } E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log\left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]}\right)$$

Podemos obtener el valor de E° para la pila, tomando $E=0$, $n=2$

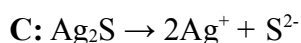
$$0 = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log(1,2 \cdot 10^{39}) \Rightarrow E^\circ = 1,156\text{V}$$

Como $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \rightarrow E^\circ_{\text{cátodo}} = E^\circ_{\text{ánodo}} + E^\circ_{\text{pila}} = -0,356 + 1,156 = 0,8\text{V}$

La reacción del cátodo es



Si planteamos la disociación del Ag_2S



Aplicando Hess podemos ver que $C = -A - B$, por lo que $E(C) = -E(A) - E(B) = -0,69 - 0,8 = -1,49$ V

Como $\Delta G = -RT \cdot \ln K$ y $\Delta G = -nFE$, en equilibrio podemos plantear

$$-2 \cdot F \cdot (-1,49) = -RT \ln K_{ps} \Rightarrow K_{ps} = e^{\frac{2 \cdot (-1,49) \cdot RT}{F}} = e^{\frac{-2 \cdot 1,49 \cdot \ln(10)}{0,05916}} = 4,25 \cdot 10^{-51}$$

Validación del resultado con valores reales:

http://www.solubilityofthings.com/water/ions_solubility/ksp_chart.php $8 \cdot 10^{-51}$

http://chemwiki.ucdavis.edu/Reference/Reference_Tables/Equilibrium_Constants/E3._Solubility_Constants_for_Compounds_at_25%C2%B0C $6,3 \cdot 10^{-50}$

Para la segunda cuestión volvemos a aplicar la ecuación de Nernst, pero utilizando actividades. Para las sustancias sólidas y líquidas asumimos actividad unidad.

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{1}{a_{Ag^+(ac)}^2 a_{SO_4^{2-}(ac)}} \right)$$

(Asociado a tema 49 Disoluciones, epígrafe 4. Disoluciones de electrolitos)

La actividad se define como $a = \gamma m$, siendo γ el coeficiente de actividad y m la molalidad. No tenemos molalidad, pero al ser la concentración muy baja, asumimos molaridad = molalidad.

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{1}{\gamma_{Ag^+(ac)}^2 \gamma_{SO_4^{2-}(ac)} [Ag^+]^2 [SO_4^{2-}]} \right)$$

Definiendo coeficiente de actividad iónica medio como $\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{Ag^+(ac)}^2 \gamma_{SO_4^{2-}(ac)}$

Para calcular la concentración de iones plata y sulfato, tenemos que asumir que es una sal totalmente disociada, electrolito fuerte, ya que no hay datos

	Ag_2SO_4	\rightarrow	$2Ag^+$	$+ SO_4^{2-}$
Inic	0,001		0	0
Equ	0		0,002	0,001

(Realmente no es una sal muy soluble)

http://www.solubilityofthings.com/water/ions_solubility/ksp_chart.php $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-5}$

https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table#S 0,57 g/100 g a 0 °C y 1,41 g/100 g a 100 °C)

Sustituyendo y despejando

$$0,890 = 1,156 + \frac{0,05916}{2} \log(\gamma_{\pm}^3 \cdot 0,002^2 \cdot 0,001)$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{10^{\frac{(0,890 - 1,156) \cdot 2}{0,05916}}}{0,002^2 \cdot 0,001}} = 0,6336 = 63,4\%$$

Expresamos con 3 cifras significativas, aunque en enunciado hay datos con 3, 2 y 1 cifra.