



Model 1

4. La força electromotriu d'una pila formada per un elèctrode d'hidrogen, en dissolució 0,01 M de clorhidrat d'anilina ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$), i un elèctrode de calomelans de potencial 0,334 V, que actua como a catòde, és de 0,53 V. Calculeu el grau d'hidròlisi de la sal, la constant d'hidròlisi i la constant de dissociació K_b de la base (anilina, $C_6H_5NH_2$).

Modelo 1

4. La fuerza electromotriz de una pila formada por un electrodo de hidrógeno, en disolución 0,01 M de clorhidrato de anilina ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$), y un electrodo de calomelano de potencial 0,334 V, que actúa como cátodo, es de 0,53 V. Calcule el grado de hidrólisis de la sal, la constante de hidrólisis y la constante de disociación K_b de la base (anilina, $C_6H_5NH_2$).

Referencias:

https://es.wikipedia.org/wiki/Electrodo_de_calomelanos

Relacionado con Cataluña 1995-2.2

Comentado por opositora, quimiquilla y sleepylavoisier en

<http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4253&p=18723#p18723>

Planteamos las semirreacciones:

Reducción, cátodo: $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(ac)$

Oxidación, ánodo: $H_2(g) \rightarrow 2H^+(ac) + 2e^-$

Reacción global: $Hg_2Cl_2(s) + H_2 \rightarrow 2H^+(ac) + 2Cl^-(ac) + 2Hg(l)$

>Es importante tener en cuenta que hay iones Cl^- en ambos electrodos (en el cátodo debido a la reducción del dicloruro de mercurio, y en el ánodo debido a la presencia de clorhidrato de anilina disuelto), pero que en la pila solamente interviene la concentración de iones Cl^- en el cátodo. La disolución del clorhidrato de anilina solamente influye en añadir H^+ al electrodo de hidrógeno por la hidrólisis una vez disuelta la sal.

Utilizamos la ecuación de Nernst sin actividades; consideramos válido aproximar las de sólidos y líquidos a la unidad, la fugacidad de los gases a su presión parcial y la de las especies disueltas por

sus concentraciones. $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[H^+]^2 [Cl^-(cátodo)]^2}{P_{H_2}} \right)$

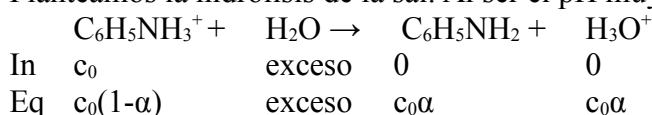
No se indican condiciones normales pero asumimos 1 M y 1 atm, que el potencial del electrodo de calomelano usa $[Cl^-]=1$ M, y 25 °C, por lo que usamos 0,05916 (ver Cataluña 1994 B5)

$$E = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0 - \frac{0,05916}{n} \log([H^+]^2)$$

Sustituyendo valores

$$0,53 = 0,334 - 0 - \frac{0,05916}{2} 2 \log([H^+]) \Rightarrow [H^+] = 10^{\frac{(0,53-0,334)}{-0,05916}} = 0,000486 \text{ M}$$

Planteamos la hidrólisis de la sal. Al ser el pH muy ácido la K_a será alta, y la K_b muy baja.



Donde $c_0=0,01$ M y $c_0\alpha=[H_3O^+]=0,000486$ M, luego $\alpha=0,0486/0,01=4,86\%$

$$K_h = \frac{[C_6H_5NH_2][H_3O^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = \frac{0,000486^2}{0,21 \cdot (1-0,0486)} = 2,48 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_h} = \frac{10^{-14}}{2,48 \cdot 10^{-5}} = 4,0 \cdot 10^{-10}$$

Valores de referencia http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/kakb.pdf $K_b=4,27 \cdot 10^{-10}$

http://www.chembuddy.com/?left=BATE&right=dissociation_constants $pK_b=9,4 \rightarrow K_b=3,98 \cdot 10^{-10}$