

PRIMERA PARTE

1.- Deduzca a través del cálculo de las constantes de reacción si una lámina de aluminio se disolverá en alguno de los siguientes medios:

- 1) Ácido clorhídrico
- 2) Ácido nítrico
- 3) Ácido nítrico en presencia de fluoruro sódico ($\text{HNO}_3 + \text{NaF}$).

Datos

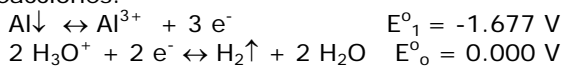
$$2\text{H}_3\text{O}^+ / \uparrow \text{H}_2 \quad E_0^0 = 0,000 \text{ V (pH=0)} ; \text{Al}^3+ / \text{Al} \downarrow \quad E_1^0 = -1.677 \text{ V (pH=0)}$$

$$\text{NO}_3^- / \uparrow \text{NO} \quad E_2^0 = 0,960 \text{ V (pH=0)} ; \text{AlF}_6^{3-} \quad \log \beta_6 = 19.7$$

NOTA: LOS VALORES ENTRE PARÉNTESIS CORRESPONDEN A LAS SOLUCIONES NUMÉRICAS UTILIZANDO 0,059 EN VEZ DE 0,06

1) Ácido clorhídrico

Semirreacciones:



Reacción química:



$$K_{R1} = |\text{Al}^{3+}| (\text{pH}_2)^3 / |\text{H}_3\text{O}^+|^6$$

Cálculo de K_{R1}

Aplico la ecuación de Nernst a las semirreacciones iniciales

$$E = E_1^0 + 0.06/3 \log |\text{Al}^{3+}| \quad ; \quad E = E_0^0 + 0.06/2 \log |\text{H}_3\text{O}^+|^2 / \text{pH}_2$$

Se manipulan los términos prelogarítmicos y se igualan las ecuaciones

$$E_1^0 + 0.06/3 (2/2) \log |\text{Al}^{3+}| = E_0^0 + 0.06/2 (3/3) \log |\text{H}_3\text{O}^+|^2 / \text{pH}_2$$

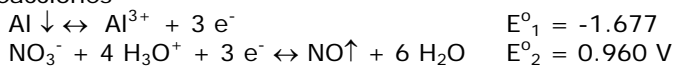
$$0.06/6 \log |\text{Al}^{3+}| (\text{pH}_2)^2 / |\text{H}_3\text{O}^+|^4 = E_0^0 - E_1^0$$

$$\log K_{R1} = (E_0^0 - E_1^0) 6 / 0.06 = 167.7 \quad (170,5); \quad K_{R1} = 5.10^{167} \quad (3,5.10^{170})$$

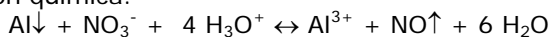
SE DISUELVE

2) Ácido nítrico

Semirreacciones



Reacción química:



$$K_{R2} = |\text{Al}^{3+}| \text{pNO} / |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4$$

Cálculo de K_{R2}

Aplico la ecuación de Nernst a las semirreacciones

$$E = E_1^0 + 0.06/3 \log |\text{Al}^{3+}| \quad ; \quad E = E_2^0 + 0.06/3 \log |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4 / \text{pNO}$$

Igualo las ecuaciones

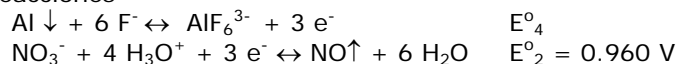
$$E_1^0 + 0.06/3 \log |\text{Al}^{3+}| = E_2^0 + 0.06/3 \log |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4 / \text{pNO}$$

$$0.06/3 \log |\text{Al}^{3+}| \text{pNO} / |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4 = E_2^0 - E_1^0$$

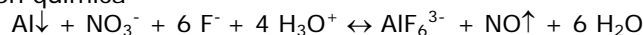
$$\log K_{R2} = (E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) 3 / 0.06 = 131.85 \quad (134,1) \quad K_{R2} = 7,1 \cdot 10^{131} \quad (1,2 \cdot 10^{134})$$

SE DISUELVE**3) Ácido nítrico en presencia de fluoruro sódico (HNO₃ + NaF).**

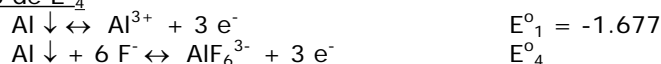
Semirreacciones



Reacción química



$$K_{R3} = \frac{|\text{AlF}_6^{3-}| p_{\text{NO}}}{|\text{NO}_3^-| |\text{F}^-|^6 |\text{H}_3\text{O}^+|^4}$$

Cálculo de E₄^o

Aplico la ecuación de Nernst a los dos sistemas

$$E = E^{\circ}_1 + 0.06/3 \log |\text{Al}^{3+}| \quad ; \quad E = E^{\circ}_4 + 0.06/3 \log \frac{|\text{AlF}_6^{3-}|}{|\text{F}^-|^6}$$

Igualo las expresiones y reordeno los términos

$$E^{\circ}_4 = E^{\circ}_1 + 0.06/3 \log \frac{|\text{Al}^{3+}| |\text{F}^-|^6}{|\text{AlF}_6^{3-}|} = E^{\circ}_1 - 0.06/3 \log \beta_6 = -2.071 \text{ V} \quad (-2,064)$$

Cálculo de K_{R3}

Aplico la ecuación de Nernst a las semirreacciones

$$E = E^{\circ}_4 + 0.06/3 \log \frac{|\text{AlF}_6^{3-}|}{|\text{F}^-|^6} \quad ; \quad E = E^{\circ}_2 + 0.06/3 \log \frac{|\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4}{p_{\text{NO}}}$$

$$\log K_{R3} = \log \frac{|\text{AlF}_6^{3-}| p_{\text{NO}}}{|\text{NO}_3^-| |\text{F}^-|^6 |\text{H}_3\text{O}^+|^4} = (E^{\circ}_2 - E^{\circ}_4) 3 / 0.06 = 151.6 \quad (153,8)$$

$$K_{R3} = 4 \cdot 10^{151} \quad (5,8 \cdot 10^{153})$$

SE DISUELVE

2.- Se desea predecir cuál es el pH más adecuado para formar un precipitado pardo-rojizo de arseniato de plata(I). Para ello:

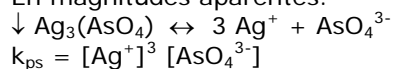
2.1.- Calcule el valor de su producto de solubilidad CONDICIONAL y de su solubilidad CONDICIONAL a pH 4,00 y a pH 10,00. ¿A qué pH es más factible la precipitación?

2.2.- Prevea, a ambos valores de pH, si se obtendrá precipitado al mezclar 10,00 mL de disolución de arseniato trisódico 0,075 M con 5,00 mL de nitrato de plata(I) 0,050 M (suponga volúmenes aditivos)

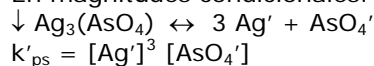
Datos



En magnitudes aparentes:



En magnitudes condicionales:



Los coeficientes de reacciones laterales serán:

$$\alpha_{\text{Pb}} = \frac{[\text{Ag}']}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{OH})] + [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] + [\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \frac{[\text{Ag}(\text{OH})]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_2^-]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+]} =$$

$$= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3$$

$$\alpha_{\text{AsO}_4} = \frac{[\text{AsO}_4']}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = 1 + \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} =$$

$$= 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{k_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_3 k_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{k_3 k_2 k_1}$$

El k'_{ps} valdrá entonces:

$$k'_{\text{ps}} = [\text{Ag}']^3 [\text{AsO}_4'] = \alpha_{\text{Ag}}^3 [\text{Ag}^+]^3 \alpha_{\text{AsO}_4} [\text{AsO}_4^{3-}] = k_{\text{ps}} \alpha_{\text{Ag}}^3 \alpha_{\text{AsO}_4}$$

A pH = 4,0

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M y } [\text{OH}^-] = k_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = 1 + 10^{2,30} \cdot 1,00 \cdot 10^{-10} + 10^{3,60} \cdot (1,00 \cdot 10^{-10})^2 + 10^{4,80} \cdot (1,00 \cdot 10^{-10})^3$$

$$= 1,00$$

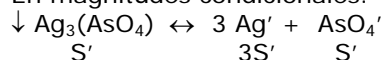
$$\alpha_{\text{AsO}_4} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{k_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_3 k_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{k_3 k_2 k_1} = 1 + \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{10^{-11,20}} +$$

$$+ \frac{(1,00 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-11,20} * 10 \cdot 10^{-6,70}} + \frac{(1,00 \cdot 10^{-4})^3}{10^{-11,20} * 10^{-6,70} * 10^{-2,10}} = 8,06 \cdot 10^9$$

$$k'_{\text{ps}} = k_{\text{ps}} \alpha_{\text{Ag}}^3 \alpha_{\text{AsO}_4} = 10^{-22,0} * (1,00)^3 * (8,06 \cdot 10^9) = 8,06 \cdot 10^{-13}$$

Para calcular la solubilidad condicional:

En magnitudes condicionales:



$$k'_{\text{ps}} = [\text{Ag}']^3 [\text{AsO}_4'] = (3S')^3 (S')$$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{k'_{\text{ps}}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{8,06 \cdot 10^{-13}}{27}} = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

A pH = 10,0

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ M y } [\text{OH}^-] = k_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = 1 + 10^{2,30} \cdot 1,00 \cdot 10^{-4} + 10^{3,60} \cdot (1,00 \cdot 10^{-4})^2 + 10^{4,80} \cdot (1,00 \cdot 10^{-4})^3$$

$$= 1,02$$

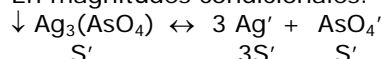
$$\alpha_{\text{AsO}_4} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{k_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_3 k_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{k_3 k_2 k_1} = 1 + \frac{1,00 \cdot 10^{-10}}{10^{-11,20}} +$$

$$+ \frac{(1,00 \cdot 10^{-10})^2}{10^{-11,20} * 10 \cdot 10^{-6,70}} + \frac{(1,00 \cdot 10^{-10})^3}{10^{-11,20} * 10^{-6,70} * 10^{-2,10}} = 16,9$$

$$k'_{\text{ps}} = k_{\text{ps}} \alpha_{\text{Ag}}^3 \alpha_{\text{AsO}_4} = 10^{-22,0} * (1,02)^3 * (16,9) = 1,79 \cdot 10^{-21}$$

Para calcular la solubilidad condicional:

En magnitudes condicionales:



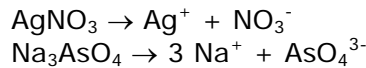
$$S' \quad 3S' \quad S'$$

$$k'_{ps} = [Ag']^3 [AsO_4'] = (3S')^3 (S')$$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{k'_{ps}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,79 \cdot 10^{-21}}{27}} = 2,85 \cdot 10^{-6} M$$

Dado que el producto tiene un menor k'_{ps} (y una menor solubilidad) a pH 10,0, a ese pH será más factible la precipitación.

2) Al mezclar $AgNO_3$ con Na_3AsO_4 sucede lo siguiente



Trabajaremos con magnitudes condicionales y calcularemos $Q' = [Ag']^3 [AsO_4']$ que compararemos con k'_{ps} para predeir si se forma precipitado o no.

$$[Ag'] = \frac{5,00 \cdot 0,050}{(10,00 + 5,00)} = 1,67 \cdot 10^{-2} M$$

$$[AsO_4'] = \frac{10,00 \cdot 0,075}{(10,00 + 5,00)} = 5,00 \cdot 10^{-2} M$$

$$Q' = (1,67 \cdot 10^{-2})^3 5,00 \cdot 10^{-2} = 2,33 \cdot 10^{-7}$$

pH 4,00 $k'_{ps} = 4,06 \cdot 10^{-4} > Q'$ PRECIPITA

pH 10,00 $k'_{ps} = 2,86 \cdot 10^{-6} > Q'$ PRECIPITA

Luego precipita a ambos pHs

SEGUNDA PARTE

1.- Se mezclan 50,00 mL de hidróxido sódico ($NaOH$) 0,0500 M con 50,00 mL de clorhidrato de anilinio ($[C_6H_5NH_3]^+Cl^-$ abreviadamente HBCl) 0,100 M

1) Determine la concentración "nominal" o analítica de los sistemas ácido base implicados.

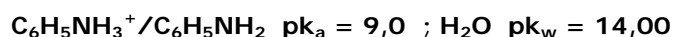
2) ¿Cuál es la reacción ácido base que tiene lugar al mezclar los reactivos? Calcule su constante.

3) ¿Cómo es la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?

4) ¿Cuáles serán las aproximaciones más probables que deberá realizar al aplicar el procedimiento general para la determinación de la concentración de todas las especies en disolución?

5) Aplique el método sistemático para resolución de problemas de equilibrio, y justifique adecuadamente las aproximaciones realizadas.

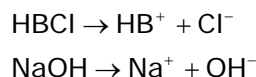
Datos



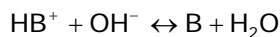
$$c_1 = [NaOH] = \frac{0,0500 \cdot 50,00}{50,00 + 50,00} = 0,0250 M$$

$$1) \quad c_2 = [HBCl] = \frac{0,100 \cdot 50,00}{50,00 + 50,00} = 0,0500 M$$

2) Dado que mezclamos un ácido (HB^+) procedente de la disociación total del HBCl con una base (OH^-) procedente de la disociación o reacción total del NaOH :



Se producirá la reacción:



cuya constante vale:

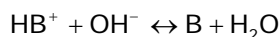
$$K_r = \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]} * \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}^+]} * \frac{1}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{10^{-9,0}}{10^{-14,0}} = 10^{5,0}$$

La reacción estará bastante desplazada hacia la derecha

3) Desde el punto de vista ácido-base la disolución se describirá dependiendo de las cantidades mezcladas:

HB^+ se ponen $50,00 * 0,100 = 5,000$ mmoles
 OH^- se ponen $50,00 * 0,0500 = 2,500$ mmoles

Por tanto hay un exceso de HB^+ respecto de la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción

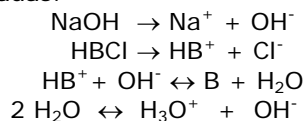


y por tanto se "formarán" 2,500 mmoles de B (anilina) y "sobrarán" 2,500 mmoles de HB^+ (anilinio). La disolución resultante puede ser descrita como una DISOLUCIÓN REGULADORA HB^+/B formada por HB^+ y B en concentraciones idénticas. Puesto que el volumen total es de $50,00 + 50,00 = 100,00$ mL, el valor de esas "concentraciones nominales" idénticas es de 0,0250 M.

4) Una disolución reguladora se caracteriza por regular el pH en el entorno del $\text{p}K_a$ del sistema y por contener concentraciones elevadas de los dos componentes de la pareja. Como el $\text{p}K_a$ es 9,00 el pH resultante será cercano a 9,00, por lo que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ valdrá alrededor de 10^{-9} M y la $[\text{OH}^-]$ será del orden de 10^{-5} M. Luego $[\text{H}_3\text{O}^+]$ será despreciable frente a $[\text{OH}^-]$. Por otra parte y dadas las concentraciones nominales de $[\text{HB}^+] = (c_2 - c_1) = 0,0250$ M y de $[\text{B}] c_1 = 0,0250$ M, ambas serán muy superiores a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$.

5) Procedimiento general

1) Escribir ecuaciones químicas ajustadas:



2) Identificar y contar las especies químicas: HB^+ , B, Cl^- , Na^+ , OH^- y H_3O^+ (6 especies)

3) Plantear ecuaciones matemáticas:

3.a) Balances de materia:

$$\begin{aligned}c_1 &= [\text{Na}^+] \\ c_2 &= [\text{Cl}^-] \\ c_2 &= [\text{HB}^+] + [\text{B}]\end{aligned}$$

3.b) Constantes de equilibrio:

$$\begin{aligned}K_a &= \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}^+]} \\ K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]\end{aligned}$$

$$k_r = \frac{k_a}{k_w} \text{ (No aporta nada nuevo)}$$

3.c) Balance de cargas: $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{HB}^+]$

4) ¿Nº Ecuaciones \geq Nº Especies? \rightarrow SI, por lo que el sistema es resoluble

5) Sin aproximaciones:

Se tiene un único sistema ácido/base (HB^+/B), por lo que se obtendrá al final la ecuación de Brönsted:

Combinando 3.c) con 3.a)

$$[\text{HB}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + c_2 - [\text{H}_3\text{O}^+] - c_1 = c_2 - c_1 - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{B}] = c_2 - [\text{HB}^+] = c_2 - c_2 + c_1 + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = c_1 + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

y sustituyendo en 3.b)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]} = k_a \frac{c_2 - c_1 - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{c_1 + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$$

Es un polinomio de tercer grado.

5') Con aproximaciones

Como ya vimos antes:

$$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(c_2 - c_1), c_1 \gg [\text{OH}^-], [\text{H}_3\text{O}^+]$$

luego la ecuación de Brönsted se simplifica a:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]} = k_a \frac{c_2 - c_1}{c_1} = k_a = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

y sustituyendo en el resto de las ecuaciones

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-9,0}} = 10^{-5,0} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = 0,0250 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,0500 \text{ M}$$

$$[\text{HB}^+] = 0,0500 - 0,0250 - 1,00 \cdot 10^{-9} + 1,00 \cdot 10^{-5} = 0,0250 \text{ M}$$

$$[\text{B}] = 0,0250 + 1,00 \cdot 10^{-9} - 1,00 \cdot 10^{-5} = 0,0250 \text{ M}$$

Las aproximaciones se mantienen

2.1.- Los iones VO^{2+} forman cuatro complejos con los iones F^- . Con ayuda de los datos que aparecen al final del enunciado, calcule la constante de dismutación de la especie intermedia VOF_3^-

2.2.- Sea una disolución de VO^{2+} 0,1 M en medio F^- 1 M a pH 7. Prediga la estabilidad del catión VO^{2+} en disolución a partir del cálculo de la correspondiente constante de dismutación redox.

2.3.- Calcule el potencial de equilibrio de la disolución.

Datos

$$E^0_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} = 1,000 \text{ V (pH=0)} ; E^0_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}} = 0,359 \text{ V (pH=0)}$$

$$\text{VOF}^+ \log \beta_1 = 3,4 ; \text{VOF}_2 \log \beta_2 = 5,7 ; \text{VOF}_3^- \log \beta_3 = 7,3 ; \text{VOF}_4^{2-} \log \beta_4 = 8,1$$

NOTA: Los valores de las constantes globales de formación de los complejos $VO^{2+}-F^-$ son a $pH=7$

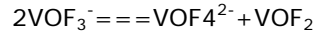
Solución:

2.1.- Calculo de la constante de dismutación

$$\begin{aligned} K_1 &= \beta_1 \\ K_1 K_2 &= \beta_2 \\ K_1 K_2 K_3 &= \beta_3 \\ K_1 K_2 K_3 K_4 &= \beta_4 \end{aligned}$$

$$\begin{matrix} VOF_4^{2-} / VOF_3^- / VOF_2 / VOF^+ / VO^{2+} \\ 0.8 \quad 1.6 \quad 2.3 \quad 3.4 \end{matrix}$$

Reacción de dismutación:



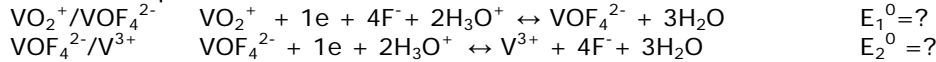
Cálculo de la Constante de dismutación:

$$K_d = \frac{[VOF_4^{2-}][VOF_2]}{[VOF_3^-]^2} = \frac{[VOF_4^{2-}][VOF_2][F^-]}{[VOF_3^-]^2[F^-]} = \frac{K_4}{K_3} = \frac{10^{0.8}}{10^{1.6}} = 10^{-0.8}$$

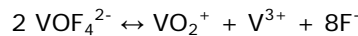
2.2.- Opción A: Resolución sin calculo condicional

Sistemas implicados:

Sistemas implicados:



Reacción de dismutación:



$$K_d = \frac{[VO_2^+][V^{3+}][F^-]^8}{[VOF_4^{2-}]^2}$$

Cálculo de la constante de dismutación:

$$E = E_1^0 + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2[F^-]^4}{[VOF_4^{2-}]}$$

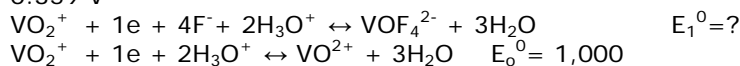
$$E = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[VOF_4^{2-}][H_3O^+]^2}{[V^{3+}][F^-]^4}$$

Como el potencial es único:

$$E_1^0 + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2[F^-]^4}{[VOF_4^{2-}]} = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[VOF_4^{2-}][H_3O^+]^2}{[V^{3+}][F^-]^4}$$

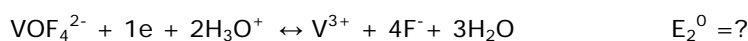
Por lo tanto: $0,059 \log K_d = E_2^0 - E_1^0$; $K_d = 10^{(E_2^0 - E_1^0) / 0,059}$

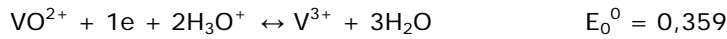
Hemos de calcular E_2^0 y E_1^0 a partir de los valores de $E^0_o VO_2^+ / VO^{2+} = 1.000 V$ y $E^0_o VO^{2+} / V^{3+} = 0.359 V$



$$E = E_1^0 + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2[F^-]^4}{[VOF_4^{2-}]} = 1,000 + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

$$E_1^0 = 1,000 + 0,059 \log \beta_4 = 1.4779$$





$$E = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{VOF}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{V}^{3+}][\text{F}^-]^4} = 0,359 + 0,059 \log \frac{[\text{VO}^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{V}^{3+}]}$$

$$E_2^0 = 0,359 - 0,059 \log \beta_4 = -0,1189$$

Por lo tanto:

$$K_d = 10^{(E_2^0 - E_1^0)/0,059} = 10^{((0,359 - 0,059 \log \beta_4) - (1,000 + 0,059 \log \beta_4))/0,059} = 10^{(-0,1189 - 1,4779)/0,059} = 10^{-27,06}$$

2.3.- Cálculo del Potencial eléctrico:

$$E = E_1^0 + 0,059 \log \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{F}^-]^4}{[\text{VOF}_4^{2-}]}$$

$$E = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{VOF}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{V}^{3+}][\text{F}^-]^4}$$

Por lo tanto:

$$2E = E_2^{0'} + E_1^{0'} + 0,059 \log \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{F}^-]^4}{[\text{VOF}_4^{2-}]} \frac{[\text{VOF}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{V}^{3+}][\text{F}^-]^4}$$

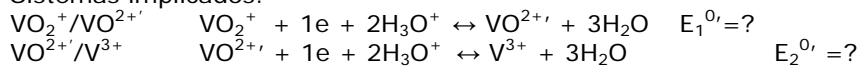
$$2E = E_2^{0'} + E_1^{0'} + 0,059 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 [\text{VO}_2^+]}{[\text{V}^{3+}]}$$

Como $[\text{VO}_2^+] = [\text{V}^{3+}]$

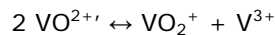
$$E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} - 2(0,059)\text{pH} = -0,1465\text{V}$$

2.2.- OPCIÓN B RESOLUCIÓN UTILIZANDO CÁLCULO CONDICIONAL (es la forma más adecuada de resolución)

Sistemas implicados:



Reacción de dismutación:



$$K_d = \frac{[\text{VO}_2^+][\text{V}^{3+}]}{[\text{VO}^{2+}]^2}$$

Cálculo de la constante de dismutación:

$$E = E_1^{0'} + 0,059 \log \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]}$$

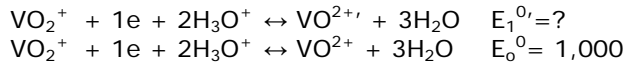
$$E = E_2^{0'} + 0,059 \log \frac{[\text{VO}^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{V}^{3+}]}$$

Como el potencial es único:

$$E_1^{0'} + 0,059 \log \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} = E_2^{0'} + 0,059 \log \frac{[\text{VO}^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{V}^{3+}]}$$

Por lo tanto: $0,059 \log k_d = E_2^{0r} - E_1^{0r}$; $k_d = 10^{(E_2^{0r} - E_1^{0r}) / 0,059}$

Hemos de calcular E_2^{0r} y E_1^{0r} a partir de los valores de $E^0_{VO_2^+ / VO^{2+}} = 1,000$ V y $E^0_{VO^{2+} / V^{3+}} = 0,359$ V



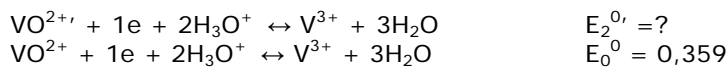
$$E = E_1^{0r} + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2}{[VO^{2+}]} = 1,000 + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

$$\alpha_{VO^{2+}} = \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]}$$

Por lo tanto $E_1^{0r} = 1,000 + 0,059 \log \alpha_{(VO^{2+})}$

$$\alpha_{VO^{2+}} = \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]} = 1 + \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \beta_3[F^-]^3 + \beta_4[F^-]^4 = 1,46 \times 10^8$$

$$E_1^{0r} = 1,000 + 0,059 \log \alpha_{(VO^{2+})} = 1,000 + 0,059 \log (1,46 \times 10^8) = 1,4817$$



$$E = E_2^{0r} + 0,059 \log \frac{[VO^{2+}][H_3O^+]^2}{[V^{3+}]} = 0,359 + 0,059 \log \frac{[VO^{2+}][H_3O^+]^2}{[V^{3+}]}$$

$$E_2^{0r} = 0,359 - 0,059 \log \alpha_{(VO^{2+})} = 0,359 - 0,059 \log (1,46 \times 10^8) = -0,1227$$

Por lo tanto ya podemos calcular k_d :

$$k_d = 10^{(E_2^{0r} - E_1^{0r}) / 0,059} = 10^{(-0,1227 - 1,4817) / 0,059} = 10^{-27,19}$$

2.3- Cálculo del potencial eléctrico:

$$E = E_2^{0r} + 0,059 \log \frac{[VO^{2+}][H_3O^+]^2}{[V^{3+}]}$$

$$E = E_1^{0r} + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

Por lo tanto:

$$2E = E_2^{0r} + E_1^{0r} + 0,059 \log \frac{[VO^{2+}][H_3O^+]^2}{[V^{3+}]} \frac{[VO_2^+][H_3O^+]^2}{[VO^{2+}]} =$$

$$= E_2^{0r} + E_1^{0r} + 0,059 \log \frac{[H_3O^+]^4}{[V^{3+}]} \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} ;$$

Como $[VO_2^+] = [V^{3+}]$

$$E = \frac{E_2^{0r} + E_1^{0r}}{2} + \frac{0,059}{2} \log [H_3O^+]^4 = \frac{-0,1227 + 1,4817}{2} - 2(0,059)(7) = -0,1465 \text{ V}$$