

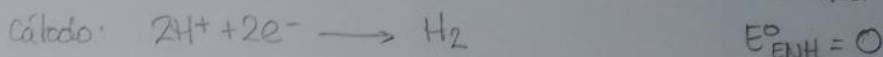
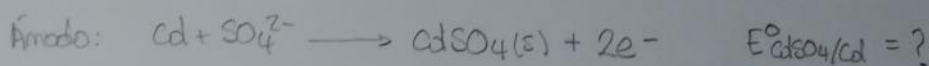
265) 1998-Argem-3

Pila $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 (0,02\text{M}) | \text{H}_2 (1\text{atm}) | \text{Pt}$ $E_p = 0,38\text{V}$ a 35°C

$$E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,45\text{V}$$

Hallar $K_{ps}(\text{CdSO}_4)$

Asumimos $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ y $[\text{Cd}^{2+}]_o = [\text{SO}_4^{2-}]_o = 0,02\text{M}$



$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]} \quad \text{Asumimos } f_{\text{H}_2} \approx P_{\text{H}_2}, \text{ actividades de sólidos } \approx 1 \text{ y resto } a \approx []$$

Hallamos $E^\circ_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}}$ para relacionarla con $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}$ dada y la K_{ps} :

$$E_p^\circ = E_p + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]} = 0,38 + \frac{8,314 \cdot 308}{2 \cdot 96485} \ln \frac{1}{1^2 \cdot 0,02}$$

$$E_p^\circ = 0,432\text{V} = E^\circ_{\text{ENH}} - E^\circ_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}} \rightarrow E^\circ_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}} = -0,432\text{V}$$

NOTA: El $E^\circ_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}}$ puede expresarse de dos maneras análogas que dan lugar a una relación que se cumple para todos los electrodos supeditados a equilibrios de solubilidad o disociación (como AgCl/Ag , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, ...)

-Es decir, para el electrodo CdSO_4/Cd (escrito siempre como reducción) podemos escribir:

$$E_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}} = E^\circ_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}} - \frac{RT}{2F} \ln [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow \text{como electrodo único}$$

$$\text{ó } E_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K_{ps}} \rightarrow \text{como un electrodo } \text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd} \text{ supeditado a un } K_{ps}$$

Si igualamos y agrupamos:

$$E^\circ_{\text{CdSO}_4/\text{Cd}} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{RT}{2F} \ln K_{ps} \rightarrow \text{OH YEAH!}$$

$$\text{Sustituimos: } -0,432 = -0,45 + \frac{8,314 \cdot 308}{2 \cdot 96485} \ln K_{ps} \rightarrow K_{ps} = 3,88$$