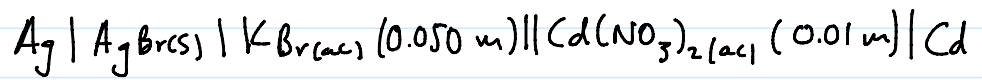


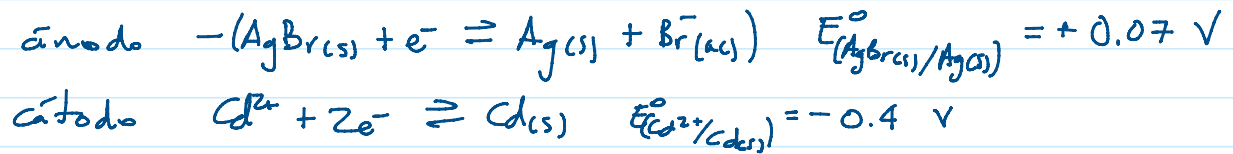
## Ejercicios resueltos

domingo, 24 de mayo de 2020 11:57 p. m.

7.16(a) Use la ecuación límite de D-H para estimar el valor del potencial de celda de la siguiente celda a 25 °C:



Las semirreacciones en la celda son:



Las ecuaciones de Nernst para ambos electrodos son:

$$\begin{aligned} \text{ánodo} \quad E_a &= 0.07 - \frac{RT}{F} \ln \{a_{\text{Br}^-}\} \\ \text{cátodo} \quad E_c &= -0.40 + \frac{RT}{2F} \ln \{a_{\text{Cd}^{2+}}\} \end{aligned}$$

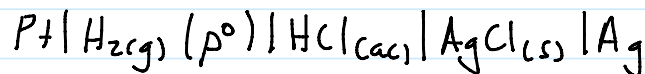
Las actividades de cada ion son el producto de los coeficientes de actividad por las concentraciones respectivas, y los primeros pueden calcularse usando la ley límite de Debye-Hückel:

$$-\log f_i = 0.509 z_i^2 \sqrt{I/C^*} \quad ; \quad f_{\text{Br}^-} = 0.7695; \quad f_{\text{Cd}^{2+}} = 0.4440$$

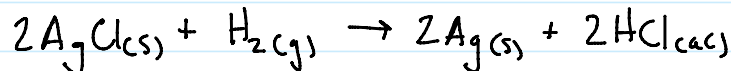
Las fuerzas iónicas en el ánodo y en el cátodo son, respectivamente, 0.05 y 0.03 m, de modo que los valores de los coeficientes de actividad de los iones bromuro y cadmio son 0.7695 y 0.3526. Con estos valores, la diferencia de potenciales de electrodo  $E_c - E_a$  se vuelve:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{celda}} &= E_c - E_a = -0.4 - 0.07 + \frac{RT}{2F} \ln \{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Br}^-}^2\} \\ \Delta E_{\text{celda}} &= -0.47 + \frac{RT}{2F} \ln \{0.4440(0.01) \cdot (0.7695)^2(0.05)^2\} \\ \Delta E_{\text{celda}} &= -0.47 - 0.1533 \text{ V} = \underline{\underline{-0.6233 \text{ V}}} \end{aligned}$$

7.16(b) Considere la celda



cuya reacción de celda es:



Para esta celda, a 25 °C y una concentración de HCl igual a 0.010 m, la diferencia de potenciales de celda es de 0.4658 V. a) Escriba la ecuación de Nernst de cada electrodo y la diferencia de potenciales de electrodo resultante. b) Calcule la energía de Gibbs de la reacción de celda en estas condiciones. c) Determine el valor del potencial estándar de electrodo del par AgCl/Ag.

$$\begin{aligned} \text{ánodo} & - (2\text{H}^+_{(ac)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)) \quad E = \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \right\} \\ \text{cátodo} & \text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(ac) \quad E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \{a_{\text{Cl}^-}\} \\ \Delta E_{\text{celda}} &= 0.4658 \text{ V} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2\} \quad \text{a)} \end{aligned}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = 0.4658 \text{ V} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{2T}{2F} \ln \left\{ a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \right\} \quad \text{a)}$$

$$\Delta G_r = -2F(0.4658) = -88.149 \text{ kJ/mol} \quad \text{b)}$$

Usando la ley límite de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0.509 |z_+ \cdot z_-| \sqrt{0.01/1 \text{ mol/L}} = 0.0509$$

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2, \text{ entonces:}$$

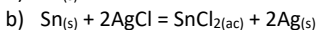
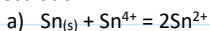
$$\Delta E_{\text{celda}} = 0.4658 = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{2T}{F} \ln \left\{ a_{\pm} \right\}$$

$$a_{\pm} = 10^{-0.0509} \cdot 0.01 = 8.894 \times 10^{-3} \text{ Así,}$$

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = 0.4658 + (2) \cdot (0.02569) \ln (8.894 \times 10^{-3}) = 0.2232 \text{ V} \quad \text{c)}$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -43.071 \text{ kJ/mol} \quad (\text{para la reacción de celda}).$$

7.17(a) Calcule los valores de las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 25 °C, a partir de datos de potenciales estándar de electrodo:



Los valores de potenciales estándar de electrodo para los pares  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn(s)}$  y  $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$  son 0.15, -0.14 y 0.22 V, respectivamente.

$$\text{a) } -(\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn(s)}) \quad \ln K_1 = \frac{2F}{RT} (+0.14) = +10.90$$

$$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad \ln K_2 = \frac{2F}{RT} (0.15) = 11.68$$

$$\text{Sn}^{4+} + \text{Sn(s)} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+} \quad \ln K_3 = 11.68 + 10.90 = 22.58; \log K_3 = 9.81$$

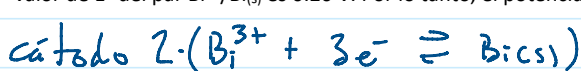
$$\text{b) } -(\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn(s)}) \quad \ln K_1 = +10.90$$

$$2(\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-) \quad 2 \cdot \ln K_4 = \frac{2F}{RT} (0.22) = (8.56)2$$

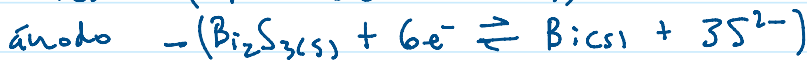
$$\text{Sn(s)} + 2\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{SnCl}_2(\text{ac}) + 2\text{Ag(s)} \quad \ln K_5 = 28.03; \log K_5 = 12.17$$

7.18(b) La diferencia de potenciales estándar para la celda  $\text{Bi} | \text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s}) | \text{Bi}_2\text{S}_3(\text{ac}) | \text{Bi}$  es igual a 0.96 V a 25 °C. Calcule a) el producto de solubilidad y b) la solubilidad del sulfuro de bismuto.

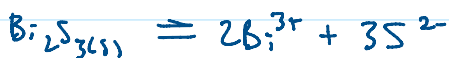
De la tabla 7.2 de la sección "Data section" de la octava edición en inglés del libro Physical Chemistry de Atkins y de Paula, se sabe que el valor de  $E^{\circ}$  del par  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi(s)}$  es 0.20 V. Por lo tanto, el potencial estándar del par  $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s})/\text{Bi}$  es -0.76 V. Así,



$$2 \cdot \ln K_1 = \frac{-6F}{RT} (0.2)$$



$$\ln K_2 = + \frac{6F}{RT} (-0.76)$$



$$\ln K_3 = \frac{6F}{RT} (-0.96 \text{ V})$$

$$K_3 = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = \frac{10^{-97.37}}{a} = (2s)^2 (3s)^3 \Rightarrow s = \frac{1.32 \times 10^{-20}}{b} \text{ mol/L}$$

7.17 La diferencia de potenciales de electrodo de la celda  $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, p^\circ)|\text{HCl}(\text{ac}, b)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg(l)}$  se ha medido con alta precisión, obteniéndose los siguientes resultados:

$b/(\text{mmol kg}^{-1})$	1.6077	3.0769	5.0403	7.6938	10.9474
$E/\text{V}$	0.60080	0.56825	0.54366	0.52267	0.50532

Con estos datos, calcule la diferencia de potenciales estándar y los coeficientes de actividad medios de HCl a esas concentraciones.

Las semirreacciones en el ánodo y en el cátodo son, respectivamente:

Compartimiento	semirreacción	Ecuación de Nernst
Ánodo	$-(2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}))$	$E_{\text{ánodo}} = RT(2F)^{-1} \ln\{a_{\text{H}^+}^2/p_{\text{H}_2}\}$
Cátodo	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	$E_{\text{cátodo}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}) - RT(2F)^{-1} \ln\{a_{\text{Cl}^-}^2\}$

Con estas ecuaciones de Nernst para las semirreacciones, la diferencia de potenciales de la celda queda escrita como:

$\Delta E_{\text{celda}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}) - RT(2F)^{-1} \ln\{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2\} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}) - 2RT(F)^{-1} \ln\{a_{\text{HCl}}\}$ , donde  $a_{\text{HCl}} = \gamma_{\text{HCl}} b$ . Si se emplea la ecuación de la ley límite de Debye-Hückel, la diferencia de potenciales de celda queda escrita como:

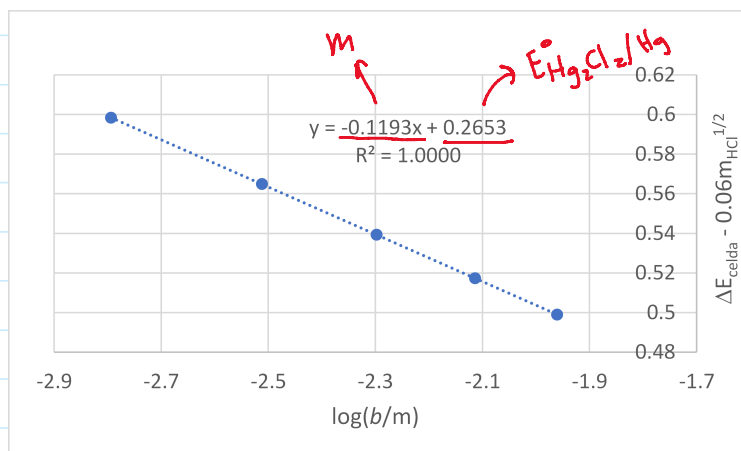
$$\Delta E_{\text{celda}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}) - 2RT(F)^{-1} \ln\{\gamma_{\text{HCl}}\} - 2RT(F)^{-1} \ln\{b\} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}) - 2RT(F)^{-1} \ln\{\gamma_{\text{HCl}}\} - 2RT(F)^{-1} \ln\{b\}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}) - 2RT(F)^{-1} \ln(10)(-0.509)b^{1/2} - 2RT(F)^{-1} \ln(10)\ln\{b\}$$

Rearreglando:

$$\Delta E_{\text{celda}} - 0.0602b^{1/2} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}) + m \log\{b\}$$

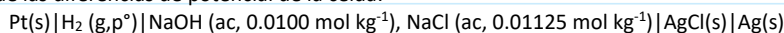
Si se hace un análisis de regresión lineal por mínimos cuadrados, obtenemos el siguiente resultado:



En la siguiente tabla se muestran los valores de coeficientes de actividad calculados usando los valores obtenidos en la regresión lineal o la ley límite de Debye-Hückel (D-H):

$b/(\text{mol kg}^{-1})$	0.0016077	0.0030769	0.0050403	0.0076938	0.0109474
$\gamma_{\text{HCl}}$	0.9077	0.8937	0.8804	0.8678	0.8549
$\gamma_{\text{HCl}}(\text{DH})$	0.9541	0.9371	0.9202	0.9023	0.8846

7.18 Mediciones cuidadosas de las diferencias de potencial de la celda:



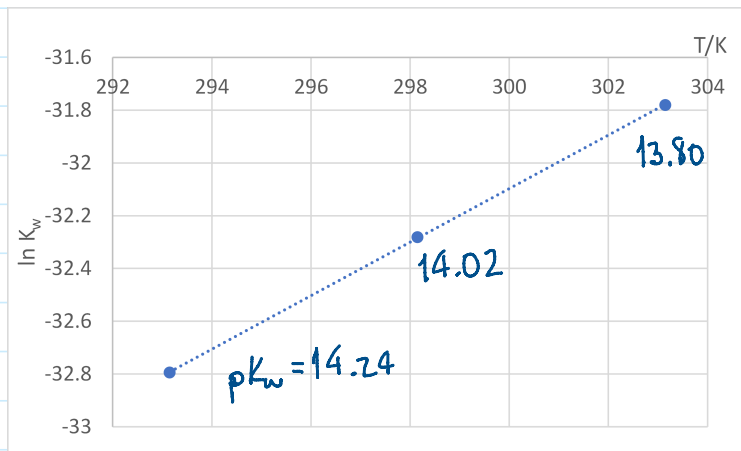
se han informado en la literatura. Entre los datos dados a conocer se encuentra la información siguiente:

$\theta/^\circ\text{C}$	20.0	25.0	30.0
$E/\text{V}$	1.04774	1.04864	1.04942

Con esta información, calcule los valores de  $pK_w$  a estas temperaturas y la entalpía y la entropía estándares de autoprotólisis del agua a 25 °C. De tablas, el valor del potencial estándar del par cloruro de plata/plata es igual a 0.22233 V (Table 7.2, Data section, Atkins-de Paula, Physical Chemistry, 8th edition). La diferencia de potencial de celda es:

$$\Delta E_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln\{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}\} = 0.22233 - \frac{RT}{F} \ln\left\{\frac{K_w a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}\right\}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} - 0.22233 + \frac{RT}{F} \ln\left\{\frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}\right\} = \frac{RT}{F} \ln K_w$$



Conocemos ahora los valores de  $pK_w^0$  en función de la temperatura, por lo que podríamos obtener los valores de  $\Delta G^0$  para la reacción de autoprotólisis del agua en función de la temperatura en el intervalo de temperaturas estudiado. Usando la ecuación:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_w^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\ln K_w^0 = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\Delta H_{298K}^0 = 74.886 \text{ kJ/mol}; \Delta S_{298K}^0 = -17.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

7.20 El potencial estándar del par  $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$  tiene la siguiente dependencia de la temperatura:

$$E^0/\text{V} = 0.23659 - 4.8564 \times 10^{-4}(\theta/^\circ\text{C}) - 3.4205 \times 10^{-6}(\theta/^\circ\text{C})^2 + 5.869 \times 10^{-9}(\theta/^\circ\text{C})^3$$

Calcule la energía de Gibbs estándar y la entalpia de formación del ion cloruro en agua, así como su entropía a 298 K.

Sustituyendo la temperatura (25 °C) en la ecuación, calculamos  $E^0$ . Se usa este valor para obtener  $\Delta G_r^0 = -nFE^0$ . Derivamos la ecuación de  $E^0 = f(\theta)$  y sustituimos la temperatura nuevamente para obtener  $\Delta S^0$ . Con estos valores calculamos  $\Delta H^0$ . Para obtener la energía de Gibbs de formación del ion cloruro, debemos tener claro que la reacción de celda de donde proviene el potencial estándar del par  $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$  es  $\text{AgCl}_{(s)} + 0.5\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + \text{H}^+_{(\text{ac})} + \text{Cl}^-_{(\text{ac})}$ , y que para ella  $\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(\text{Ag}) + \Delta G_f^0(\text{H}^+) + \Delta G_f^0(\text{Cl}^-) - \Delta G_f^0(\text{AgCl}) - 0.5\Delta G_f^0(\text{H}_2)$ . De la tabla 2.7 de la "Data Section" del Atkins-de Paula, 8th edition, encontramos que  $\Delta G_f^0(\text{AgCl}) = -109.79 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mientras que -con excepción de la energía de Gibbs de formación del ion cloruro- el resto de las energías de Gibbs de formación en la reacción son iguales a 0. Ese valor lo usamos en la ecuación anterior y calculamos  $\Delta G_f^0(\text{Cl}^-)$ . Algo similar se hace con el resto de las funciones termodinámicas de formación buscadas.

$$\Delta H_{f, \text{Cl}^-}^0 = -167.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_{m, \text{Cl}^-}^0 = 56.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = -21.46 \text{ kJ mol}^{-1}$$