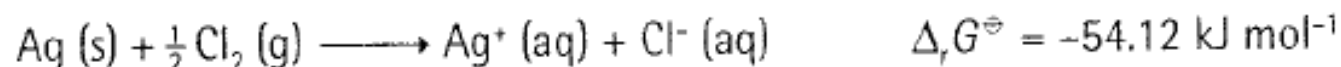


Problemas - Electroquímica

Asignado el valor de $\Delta_f G^\ominus$ (Cl^- , aq), podemos hallar el valor de $\Delta_f G^\ominus$ (Ag^+ , aq) a partir de



obteniendo $\Delta_f G^\ominus$ (Ag^+ , aq) = +77.11 kJ mol⁻¹.

Tabla 10.1* Magnitudes termodinámicas estándar de formación de iones en disolución acuosa a 298 K

Ion	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Cl^-	-167.2	-131.2
Cu^{2+}	+64.8	+65.5
H^+	0	0
K^+	-252.4	-283.3
Na^+	-240.1	-261.9
PO_4^{3-}	-1277.0	-1019.0

Para ver cuán correctamente reproduce la ecuación de Born los datos experimentales, calculamos la diferencia entre los valores de $\Delta_r G^\ominus$ del Cl^- y del I^- en agua, con $\epsilon_r = 78.54$ a 25°C , sabiendo que sus radios son 181 pm y 220 pm (Tabla 21.3), respectivamente:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{solv}} G^\ominus (\text{Cl}^-) - \Delta_{\text{solv}} G^\ominus (\text{I}^-) &= - \left(\frac{1}{181} - \frac{1}{220} \right) \times (6.86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= - 67 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Esta diferencia estimada concuerda apreciablemente bien con la diferencia experimental.

$$\Delta_{\text{solv}} G^\ominus = - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

.....
El coeficiente de actividad iónico medio de KCl (aq) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ a 25°C se calcula escribiendo

$$I = \frac{1}{2}(b_+ + b_-)/b^\ominus = b/b^\ominus$$

donde b es la molalidad de la disolución (y $b_+ = b_- = b$). Así, de la Ec. 19,

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \times (5.0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0.036$$

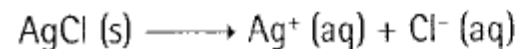
De ahí, $\gamma_{\pm} = 0.92$. El valor experimental es 0.927.

Ejemplo 10.1 Expresar una reacción en función de semi-reacciones

Expresar la disolución del cloruro de plata en agua como diferencia de dos semi-reacciones de reducción.

Método Primero, escribir la reacción global. Después seleccionar uno de los reactivos y escribir una semi-reacción en la que se reduzca dando uno de los productos. Restar la semi-reacción de la reacción global para identificar la segunda semi-reacción. Finalmente, escribir la segunda semi-reacción como una reducción.

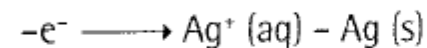
Respuesta La ecuación química de la reacción global es



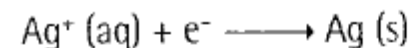
Seleccionamos como semi-reacción la reducción del AgCl (exactamente, la reducción de Ag(I) del AgCl a Ag(0)):



Restando esta ecuación de la reacción global tenemos



que se puede reordenar para dar



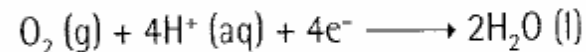
Comentario No existe cambio neto del número de oxidación del AgCl, por lo que no se trata de una reacción redox.

Ejemplo 10.2 Escritura de la semi-reacción y el cociente de reacción de un electrodo

Escribir la semi-reacción y el cociente de reacción de la reducción del oxígeno a agua en una disolución diluida ácida.

Método El primer paso es un simple problema de balance: utilizar los iones H^+ para igualar los átomos de H y electrones para igualar la carga. Para el cociente de reacción, incluir las actividades de los productos en el numerador y de los reactivos (distintos a los electrones) en el denominador.

Respuesta La reducción del O_2 en disolución ácida produce H_2O según la semi-reacción



El correspondiente cociente de reacción de la semi-reacción es

$$Q = \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H^+}^4 (f_{O_2}/p^\ominus)} \approx \frac{p^\ominus}{a_{H^+}^4 \cdot p_{O_2}}$$

Las aproximaciones introducidas en el segundo paso son que la actividad del agua es 1 (puesto que la disolución es diluida y el agua es prácticamente pura) y que el oxígeno se comporta como un gas ideal.

Para estimar el potencial que cabe esperar para una pila típica planteamos $\Delta_r G \approx -100 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\nu = 1$; hallamos

$$E \approx - \frac{(-100 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{1 \times (96 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1})} \approx 1 \text{ V}$$

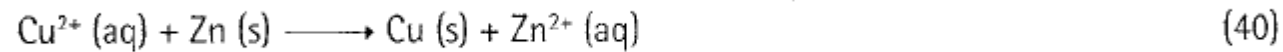
Hemos utilizado la equivalencia $1 \text{ J} = 1 \text{ C V}$.

Puesto que $RT/F = 25.7 \text{ mV}$ a 25°C , una forma práctica de la ecuación de Nernst es

$$E = E^\ominus - \frac{25.7 \text{ mV}}{\nu} \ln Q$$

Se puede observar que, para una reacción en la que $\nu = 1$, si se incrementa Q en un factor 10, el potencial de pila disminuye 59.2 mV.

Puesto que $E^\ominus (\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = (0.76 \text{ V} < E^\ominus (\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$, el zinc tiene una tendencia termodinámica a reducir los iones Cu^{2+} de una disolución acuosa.



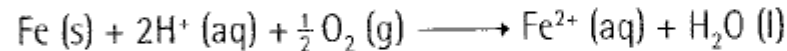
Puesto que el potencial estándar de la pila Daniell es +1.10 V, la constante de equilibrio de la reacción de la pila (Ec. 40, en la que $v = 2$) es $K = 1.5 \times 10^{37}$. Se puede concluir que el desplazamiento del cobre por el zinc llega a ser prácticamente completo.



$$\ln K = \frac{vFE^{\ominus}}{RT}$$

Ejemplo 10.3 Identificación de la dirección espontánea de una reacción

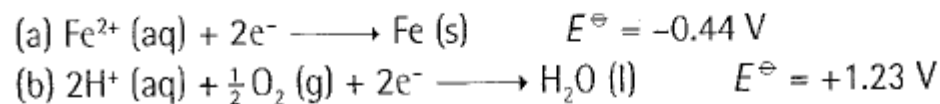
Una de las principales reacciones en la corrosión en medio ácido es



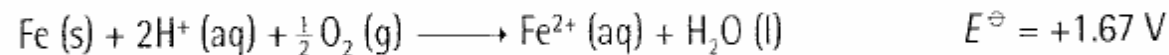
¿Favorece la constante de equilibrio la formación de $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$?

Método Necesitamos saber si el potencial estándar de la reacción tal como está escrita es positivo, ya que un valor positivo implica que $\Delta G^\ominus < 0$ y, por tanto, que $K > 1$. El signo del potencial de pila se ha obtenido identificando las semi-reacciones que corresponden a la reacción global y tomando sus potenciales estándar de la Tabla 10.7 de la *Sección de datos* al final del volumen.

Respuesta Las dos semi-reacciones de reducción son



La resta (b) - (a) es



Así, puesto que $E^\ominus > 0$, la reacción tiene una $K > 1$ favoreciendo la formación de productos.

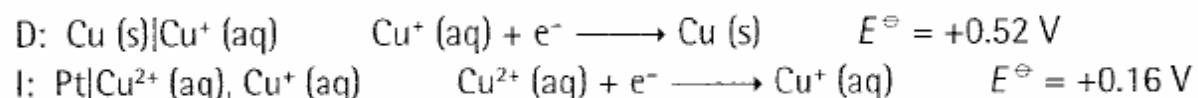
Comentario Recordemos que, tal como indicamos anteriormente, la ecuación química de una semi-reacción se puede multiplicar por cualquier factor sin afectar a su potencial estándar. En consecuencia, si se necesita multiplicar alguna de las semi-reacciones por un factor antes de realizar la resta (para asegurar que se simplifican los electrones de las ecuaciones), los potencial estándar no se modifican.

Ejemplo 10.4 Cálculo de una constante de equilibrio

Calcular la constante de equilibrio de la reacción de desproporción $2\text{Cu}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ a 298 K.

Método La estrategia pasa por calcular el potencial estándar de la pila en la que la reacción de interés es la reacción de la pila y, entonces, utilizar la Ec. 47. Para proceder, expresar la reacción global como una diferencia de dos semi-reacciones de reducción y encontrar los correspondientes potenciales estándar en la Tabla 10.7 de la *Sección de datos*. Aplicar $RT/F = 0.025693 \text{ V}$ a 298.15 K.

Respuesta Las semi-reacciones y los potenciales estándar necesarios son:



El potencial de pila estándar es, por tanto

$$E^\ominus = +0.52 \text{ V} - 0.16 \text{ V} = +0.36 \text{ V}$$

Así, puesto que $v = 1$,

$$\ln K = \frac{0.36 \text{ V}}{0.025693 \text{ V}} = 14$$

que corresponde a $K = 1.2 \times 10^6$.

Comentario El equilibrio se halla fuertemente desplazado hacia la derecha tal como está escrita la reacción, indicando que los iones Cu^+ en disolución sufren una desproporción prácticamente completa.

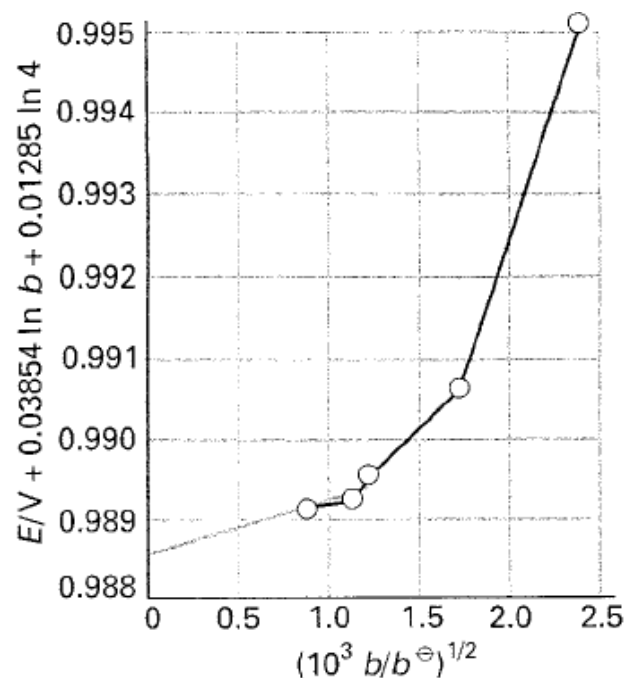
Ejemplo 10.5 Medida de un potencial de pila estándar

El potencial de la pila $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(\text{aq}, b)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$ a 25°C presenta los siguientes valores:

$b/(10^{-3}b^\ominus)$	0.772	1.253	1.453	3.112	6.022
E/V	1.2475	1.2289	1.2235	1.1953	1.1742

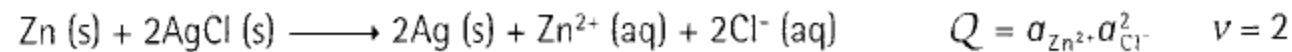
Determinar el potencial estándar de la pila.

Método Proceder tal como se ha explicado previamente, pero trabajando con la reacción de la pila. Empezar escribiendo la ecuación de Nernst de la pila y expresar las actividades que aparecen en Q en función del coeficiente de actividad medio. Este último se puede considerar proporcional a $b^{1/2}$ utilizando la ley límite de Debye-Hückel. No obstante, no es necesario escribir todas las constantes puesto que el potencial de pila estándar se obtiene por extrapolación, tal como se explica en el texto.



10.14 Gráfica con la extrapolación utilizada para la medida experimental de un potencial de pila estándar. La intersección a $b^{1/2} = 0$ es E^\ominus .

Respuesta La ecuación iónica para la reacción de la pila es



considerando que la actividad de todos los sólidos es 1. La ecuación de Nernst es, pues

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2$$

Las actividades están relacionadas con la molalidad, b , de ZnCl_2 según

$$a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2 = \gamma_{\pm}^3 b_{\text{Zn}^{2+}} b_{\text{Cl}^{-}}^2 = 4\gamma_{\pm}^3 b^3$$

ya que $b_{\text{Zn}^{2+}} = b$ y $b_{\text{Cl}^{-}} = 2b$ para una sal totalmente disociada. Únicamente necesitamos un pequeño esfuerzo para convertir la ecuación de Nernst en

$$E + \frac{3RT}{2F} \ln b + \frac{RT}{2F} \ln 4 = E^{\ominus} + Cb^{1/2}$$

donde C es un conjunto de constantes que provienen de la ley límite. Podemos generar la siguiente tabla, tomando $RT/2F = 0.01285$ V:

$b/(10^{-3} b^{\ominus})$	0.772	1.253	1.453	3.112	6.022
$(b/(10^{-3} b^{\ominus}))^{1/2}$	0.879	1.119	1.205	1.764	2.454
$E/\text{V} + 0.03854 \ln b$	0.9891	0.9892	0.9895	0.9906	0.9950
+ 0.01285 ln 4					

Los datos están representados en la Fig. 10.14; Como se puede observar, su extrapolación da $E^{\ominus} = +0.9886$ V.

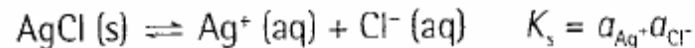
Ejemplo 10.6

Evaluar la solubilidad a partir de datos electroquímicos

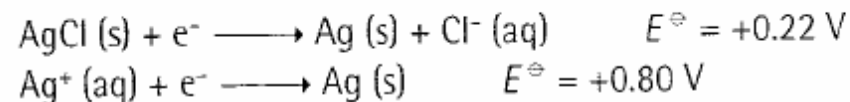
Evaluar la solubilidad del AgCl (s) a partir de los datos del potencial de pila a 298 K.

Método Necesitamos encontrar una combinación de electrodos que reproduzca el equilibrio de solubilidad para identificar la constante de solubilidad con la constante de equilibrio de la reacción de la pila. La solubilidad se obtiene a partir de una ecuación similar a la Ec. 55 junto con la Ec. 47 ($\ln K = vFE^\ominus/RT$).

Respuesta El equilibrio de solubilidad es



y como vimos en el Ejemplo 10.1 esta ecuación se puede expresar como la diferencia entre las siguientes semi-reacciones:



El potencial de la pila es, por tanto, -0.58 V . Así, puesto que $v = 1$,

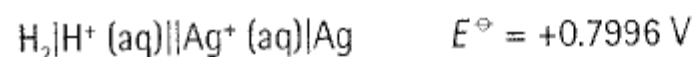
$$\ln K_s = \frac{vE^\ominus}{RT/F} = \frac{1 \times (-0.58 \text{ V})}{2.5693 \times 10^{-2} \text{ V}} = -23$$

de donde $K_s = 1.0 \times 10^{-10}$ y $S = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$.

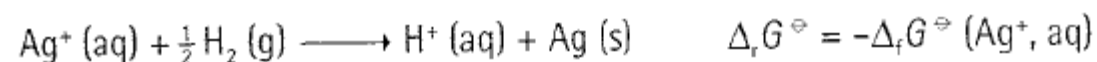
10.9 Magnitudes termodinámicas a partir de medidas del potencial de pila

El potencial de pila estándar está relacionado con la energía de Gibbs de reacción mediante la Ec. 44 ($\Delta_r G^\ominus = -vFE^\ominus$). Así, midiendo E^\ominus podemos obtener esta importante magnitud termodinámica que nos permite calcular las energías de Gibbs de formación de los iones utilizando el convenio descrito en la Sección 10.1a.

La reacción de la pila



es



Por tanto, al ser $v = 1$, resulta

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) = -(-FE^\ominus) = +77.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

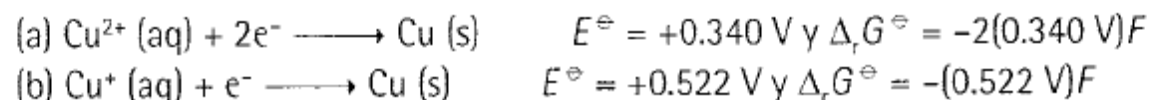
tal como se recoge en la Tabla 2.6 de la *Sección de datos*.

Ejemplo 10.7 Cálculo de un potencial estándar a partir de otros dos

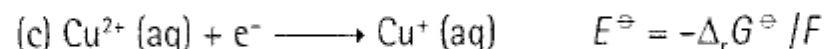
Sabiendo que los potenciales estándar de los pares Cu^{2+}/Cu y Cu^+/Cu son $+0.340\text{ V}$ y $+0.522\text{ V}$, respectivamente, evaluar $E^\ominus (\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+)$.

Método Primero, indiquemos que las energías de Gibbs se pueden sumar (como en la aplicación de ley de Hess a las entalpías de reacción). Así, podremos convertir los valores de E^\ominus en valores de ΔG^\ominus utilizando la Ec. 44, sumarlos de la manera apropiada y convertir la ΔG^\ominus global en el E^\ominus solicitado volviendo a utilizar la Ec. 44. Este procedimiento cíclico es necesario porque, como veremos, aunque el factor F se simplifica, en general no ocurre lo mismo con el factor ν .

Respuesta Las reacciones de electrodo son



La ecuación solicitada es



Puesto que $(\text{c}) = (\text{a}) - (\text{b})$, la energía de Gibbs estándar de la reacción (c) es

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\ominus (\text{a}) - \Delta_r G^\ominus (\text{b}) = -(0.160\text{ V}) \times F$$

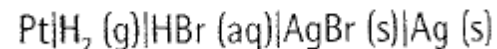
y $E^\ominus = +0.160\text{ V}$.

Comentario Obsérvese que no se pueden combinar los valores de E^\ominus directamente y que se debe trabajar siempre vía ΔG^\ominus . Por otra parte, nótese que la generalización del cálculo presentado antes es

$$\nu_c E^\ominus (\text{c}) = \nu_a E^\ominus (\text{a}) - \nu_b E^\ominus (\text{b})$$

Ejemplo 10.8 Uso del coeficiente de temperatura del potencial de pila

Se ha medido el potencial estándar de la pila



en un amplio intervalo de temperaturas, observándose que los datos satisfacen el siguiente polinomio:

$$E^\ominus/V = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4} (T/\text{K} - 298) - 3.45 \times 10^{-6} (T/\text{K} - 298)^2$$

Evaluar la energía de Gibbs, la entalpía y la entropía estándar de la reacción a 298 K.

Método La energía de Gibbs de reacción estándar se obtiene utilizando la Ec. 44 después de evaluar E^\ominus a 298 K. La entropía de reacción estándar se obtiene utilizando la Ec. 60, que implica derivar el polinomio respecto a T y sustituir $T = 298$ K. La entalpía de reacción se obtiene combinando los valores de la energía de Gibbs y entropía estándar.

Respuesta A $T = 298 \text{ K}$, $E^\ominus = +0.07131 \text{ V}$, por lo que

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= -vFE^\ominus = -(1) \times (96.485 \text{ kC mol}^{-1}) \times (+0.07131 \text{ V}) \\ &= -6.880 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

El coeficiente de temperatura del potencial de pila es

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = -4.99 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} - 2(3.45 \times 10^{-6})(T/\text{K} - 298) \text{ V K}^{-1}$$

A $T = 298 \text{ K}$, el cálculo da

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = -4.99 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

Aplicando la Ec. 60, la entropía de reacción resulta

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= 1 \times (9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) \times (-4.99 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}) \\ &= -48.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

por lo que

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus \\ &= -6.880 \text{ kJ mol}^{-1} + (298 \text{ K}) \times (-0.0482 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= -21.2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Comentario La principal dificultad de este método es la obtención de medidas precisas de los pequeños coeficientes de temperatura del potencial de pila. No obstante, es otro ejemplo de la increíble capacidad de la termodinámica para relacionar lo aparentemente no relacionable, en este caso medidas eléctricas y propiedades térmicas.