

# Serie 4

## Termodinámica de sistemas iónicos

### Coefficiente de actividad de electrolitos – Modelo de Debye-Hückel

4-1. Según Randall y Young [J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 989] los valores de descenso crioscópico de soluciones de HCl de distinta molalidad son:

$m / (\text{mol.kg}^{-1})$	$\theta / \text{K}$	$m / (\text{mol.kg}^{-1})$	$\theta / \text{K}$	$m / (\text{mol.kg}^{-1})$	$\theta / \text{K}$
0,001	0,003675	0,020	0,07143	0,300	1,0689
0,002	0,007318	0,050	0,17666	0,500	1,8225
0,005	0,018152	0,100	0,35209	0,700	2,5801
0,010	0,036028	0,200	0,7064		

- Calcule los coeficientes osmóticos,  $\phi$ , a cada composición y grafique los resultados.
- Encuentre una expresión analítica que vincule  $\phi$  y  $m$  en base a la LLDH. ¿Hasta qué valor de molalidad puede aplicar esta ley?
- Usando estos datos experimentales, calcule  $\gamma_{\pm}$  para los siguientes valores de  $m$ : 0,05; 0,20; 0,50 y 1,0 mol.kg<sup>-1</sup>.

Datos:  $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ K.kg.mol}^{-1}$ .

4-2. Bates y Kirschman [J. Am. Chem. Soc. 41 (1919) 1991] midieron a 25 °C la presión parcial de HCl sobre soluciones acuosas, mientras que Gupta, Hills y Ives [Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 1874] determinaron los coeficientes de actividad de HCl usando celdas electroquímicas. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

$M / \text{mol kg}^{-1}$	4	5	6	7	8	9	10
$p \cdot 10^4 / \text{bar}$	0,243	0,706	1,866	4,64	11,24	25,7	56,0
$\gamma_{\pm}$	1,762	2,38	3,22	4,37	5,90	7,94	10,44

Suponiendo comportamiento ideal del HCl (g), y con el dato de constante de Henry de HCl en agua a 25 °C ( $k_H = 19 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ) calcule la concentración de HCl en solución sin disociar en cada caso y la constante  $K_a$  del HCl.

### Equilibrio de solubilidad de solutos iónicos

4-3. La siguiente tabla [Popoff y Newman, J. Phys. Chem. 34 (1930) 1853] da la solubilidad (s) de AgCl en agua a 25°C en función de la fuerza iónica total (variable por agregado de KNO<sub>3</sub>):

$10^5 s / \text{mol.kg}^{-1}$	1,280	1,301	1,311	1,325	1,385	1,427	1,469	1,516
$10^3 I / \text{mol.kg}^{-1}$	0,0128*	0,2609	0,5090	1,005	4,972*	9,931	16,43	27,38*

- Escriba la ecuación para  $K_{ps}$  y obtenga su valor termodinámico.
- Calcule los coeficientes de actividad de AgCl a las concentraciones marcadas con \* y compare con las predicciones de la LLDH.

- 4-4. Estime la solubilidad de  $\text{PbF}_2$  ( $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-9}$ ) a  $25^\circ\text{C}$  usando la ecuación extendida de Davies,  $A = 1,17$ :

$$\ln \gamma_{\pm} = -Az_{\pm}|z_{\pm}| \left( \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} - 0,30I \right)$$

- a) en agua pura.  
b) en solución 0,1 molal de  $\text{NaNO}_3$ .  
c) en solución 0,1 molal de  $\text{NaF}$ .

### Potencial Electroquímico

- 4-5. Las células de los músculos de los mamíferos son totalmente permeables a los iones  $\text{K}^+$ , pero mucho menos permeable a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Las concentraciones características para los iones  $\text{K}^+$  son:

dentro de la célula :  $[\text{K}^+] = 155\text{mM}$

fuera de la célula :  $[\text{K}^+] = 4\text{mM}$ .

Calcule la diferencia de potencial a través de la membrana ( $37^\circ\text{C}$ ) suponiendo que la ésta sea impermeable a los iones sodio y cloruro. Indique la polaridad.

### Propiedades termodinámicas de electrolitos y potencial de electrodo

- 4-6. Calcule el valor de  $E^\theta \text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-(\text{ac})$  a partir de los siguientes datos termodinámicos estándar:  $S^\theta(\text{F}^-(\text{ac})) = 9,63 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\theta(\text{Na}^+(\text{ac})) = 58,60 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\theta(\text{Na}(\text{s})) = 51,07 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\theta(\text{F}_2(\text{g})) = 202,67 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\theta(\text{NaF}(\text{ac})) = -569,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $E^\theta(\text{Na}^+/\text{Na}^\circ) = -2,712 \text{ V}$ .

### Celdas electroquímicas

**Nota:** Todas las celdas están escritas según la convención IUPAC

- 4-7. Obtenga los valores de  $\Delta H^\theta$ ,  $\Delta S^\theta$  y  $\Delta G^\theta$  para la reacción:  $2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{AgI}(\text{s})$ : a partir de los siguientes datos de potencial estándar y coeficiente de temperatura del potencial:

Celda I:  $\text{Pt}|\text{Pb}(\text{l},\text{Hg})|\text{PbI}_2(\text{s})|\text{KI}(\text{ac})|\text{AgI}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})|\text{Pt}$

$$E^\theta = (207,8 \pm 0,2) \text{ mV}; (\partial E^\theta / \partial T)_p = (-0,188 \pm 0,002) \text{ mV/K}$$

Celda II:  $\text{Pt}|\text{Pb}(\text{l},\text{Hg})|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}, \text{saturado con PbI}_2)|\text{I}_2(\text{s})|\text{PbI}_2(\text{s})|\text{Pt}$

$$E^\theta = (893,6 \pm 0,2) \text{ mV}; (\partial E^\theta / \partial T)_p = (-0,042 \pm 0,005) \text{ mV/K}$$

Compare los resultados con los siguientes datos calorimétricos:  $S^\theta(\text{AgI}) = 115,5 \pm 1,2 \text{ J/Kmol}$ ;  $S^\theta(\text{Ag}) = 42,7 \pm 0,4 \text{ J/Kmol}$ ;  $S^\theta(\text{I}_2) = 116,74 \text{ J/Kmol}$ ;  $\Delta_f H^\theta(\text{AgI}) = -62,6 \text{ kJ/mol}$ .

- 4-8. La dependencia con la temperatura del potencial de la celda:

$\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ bar})|\text{HBr}(\text{ac}, a_{\pm} = 1)|\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s})|\text{Hg}|\text{Pt}$

está dada por:  $E(\text{V}) = 0,13970 - 8,1 \cdot 10^{-5}(T - 25) - 3,6 \cdot 10^{-6}(T - 25)^2$  ( $T$  en  $^\circ\text{C}$ )

Calcule  $\Delta G^\theta$ ,  $\Delta S^\theta$ ,  $\Delta C_p^\theta$ ,  $S^\theta(\text{Br}^-)$  y  $\Delta_f H^\theta(\text{Br}^-)$  a  $25^\circ\text{C}$ .

**Datos:**  $S^\theta(\text{H}_2) = 130,65 \text{ J/Kmol}$ ;  $S^\theta(\text{Hg}_2\text{Br}_2) = 206,4 \text{ J/Kmol}$ ;  $S^\theta(\text{Hg}) = 77,4 \text{ J/Kmol}$ ;  $\Delta_f H^\theta(\text{Hg}_2\text{Br}_2) = -205,95 \text{ kJ/mol}$ .

4-9. El potencial de la celda:  $\text{Cu} | \text{Pt} | \text{H}_2(1 \text{ bar}) | \text{HBr}(m) | \text{AgBr} | \text{Ag} | \text{Cu}$  tiene los siguientes valores a 25 °C, en función de la molalidad del HBr:

$10^3 m / \text{mol kg}^{-1}$	0,126	0,417*	1,099	3,719*	10,0*	50,0	200	500*
$E / \text{V}$	0,533	0,472	0,422	0,361	0,312	0,233	0,166	0,118

Obtenga  $E^\theta(\text{AgBr}/\text{Ag})$  y calcule  $\gamma_{\pm}$  para las molalidades indicadas con (\*). Compare los valores obtenidos con los calculados a partir de la ley límite y de la ecuación generalizada de Debye-Hückel tomando para HBr un diámetro medio de 0,5 nm.

4-10. Dada la celda:  $\text{Cu} | \text{Ti} | \text{Ti}_2\text{CrO}_4(0,075 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) | \text{Ag} | \text{Cu}$

a) Calcule el potencial a 25 °C.

b) Explique qué pasa con el potencial por agregado de  $\text{KNO}_3$  hasta  $m = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Utilice la ecuación extendida de Davies para calcular los coeficientes de actividad.

$$\ln \gamma_{\pm} = -Az_+|z_-| \left( \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} - 0,30I \right)$$

Datos:  $E^\theta(\text{Ti}^+ / \text{Ti}) = -0,336 \text{ V}$ ;  $E^\theta(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$ ;  $K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,12 \cdot 10^{-12}$ .

4-11. El potencial de la pila  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{NaCl}(m) | \text{Na}(\text{Hg}) | \text{NaCl}(0,1 \text{ m}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$  fue medida por Harned y Nims [J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 423] para distintas molalidades de NaCl usando como electrodo de sodio una amalgama diluida del metal:

$m / \text{mol kg}^{-1}$	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00
$E / \text{V}$	-0,03250	0,0000	0,03251	0,07571	0,10955

Calcule el coeficiente de actividad medio del NaCl para todas las concentraciones.

Datos:  $E^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,2224 \text{ V}$ .  $\gamma_{\pm}(m = 1 \text{ mol/kg}) = 0,657$

4-12. El potencial estándar de la celda:  $\text{Pt} | \text{H}_2(1 \text{ bar}) | \text{HBr}(\text{ac}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s}) | \text{Pt}$  es 71,31 mV a 25 °C. Para AgBr en agua,  $K_{\text{ps}} = 1,0 \cdot 10^{-12}$  a la misma temperatura.

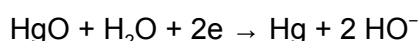
a) Calcule el  $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  a 25 °C.

b) Cuando en lugar de agua se usa metanol como solvente, el potencial estándar a 25 °C es -132,8 mV. Calcule  $K_{\text{ps}}$  para AgBr en metanol.

c) La constante dieléctrica del metanol es inferior a la del agua. ¿Cómo espera que sea el coeficiente de actividad de HBr  $2,0 \cdot 10^{-3}$  molal en metanol respecto del valor en agua? Justifique su respuesta.

Datos (a 298 K):  $\Delta G^\theta_{\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH})} = \mu^\theta_{\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{OH})} - \mu^\theta_{\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})} = 6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (cambio de energía de Gibbs estándar para la transferencia de iones  $\text{Ag}^+$  de agua a metanol); en metanol  $E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 107,8 \text{ mV}$ .

4-13. Considere la celda:  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) | \text{NaOH}(m = 5) | \text{HgO}(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l}) | \text{Pt}$   
La hemirreacción de la derecha es:



El potencial de esta pila es  $E = 1,7566 \text{ V}$  y  $E^\theta(\text{HgO}/\text{Hg}) = 0,9258 \text{ V}$ , ambos a 25 °C.

a) Escriba la reacción global y la expresión de  $E$  de la pila.

- b) Sabiendo que  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$  a 25 °C, calcule la actividad del agua y la presión osmótica de una solución 5 molal de NaOH. El volumen molar del agua pura es  $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

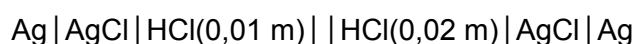
### Número de transporte

- 4-14. Provea expresiones para el potencial de la celda (incluyendo el potencial de unión líquida) suponiendo  $m_1 > m_2$ :



Repetir suponiendo que los compartimientos catódico y anódico están separados por una membrana que solo permite el paso de iones  $\text{H}^+$ .

- 4-15. Se construye una celda de concentración con transporte como la siguiente:



y se mide un potencial de -29,2 mV a 25 °C.

- a) Calcule el número de transporte del  $\text{H}^+$  y el  $\text{Cl}^-$  en agua a esa temperatura. Calcule los coeficientes de actividad del HCl utilizando los datos del problema 1 de la serie de electrolitos.  
 b) ¿Cuál sería el potencial de la celda de concentración si se reemplazan los electrodos de Ag/AgCl por ENH?

### Respuestas

- 4-1. b)  $\varphi = 1 - (A/3) \cdot m^{1/2}$ . c)  $\gamma_{\pm}$ : 0,828, 0,770, 0,766, 0,770.  
 4-2.  $K_a = 1,0 \cdot 10^5$   
 4-3. a)  $K_{ps} = 1,619 \cdot 10^{-10}$ , b)  $\gamma_{\pm}(\text{exp})$ : 0,994, 0,919, 0,839;  $\gamma_{\pm}(\text{LLDH})$ : 0,994, 0,920, 0,823.  
 4-4. a)  $1,13 \cdot 10^{-3}$  molal. b)  $1,65 \cdot 10^{-3}$  molal. c)  $1,75 \cdot 10^{-6}$  molal  
 4-5. 98 mV.  
 4-7.  $\Delta G^{\theta} = -132,3 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^{\theta} = 28,17 \text{ J/Kmol}$ ;  $\Delta H^{\theta} = -123,9 \text{ kJ/mol}$   
 4-8.  $\Delta G^{\theta} = -26,96 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^{\theta} = -15,6 \text{ J/Kmol}$ ;  $\Delta C_p^{\theta} = -414 \text{ J/Kmol}$ ;  $S^{\theta}(\text{Br}^-) = 83,2 \text{ J/Kmol}$ ;  
 $\Delta_f H(\text{Br}^-) = -118,73 \text{ kJ/mol}$   
 4-9.  $E^{\theta}(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0,0713 \text{ V}$   
 4-10. a)  $E = 0,888 \text{ V}$ . b) Disminuye.  
 4-11.  $\gamma_{\pm}$  (0,05 a 1 molal): 0,826; 0,778; 0,733; 0,680; 0,657  
 4-12. a)  $E^{\theta} = 780 \text{ mV}$ . b)  $K_{ps} = 1,64 \cdot 10^{-15}$ .  
 4-13. b) a = 0,789,  $\pi = 326 \text{ bar}$   
 4-15. a)  $t_+ = 0,86$ ,  $t_- = 0,14$ . b) -4,83 mV.