

$$\mu_i^{\circ}(g) + RT \ln p_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ}(g) + RT \ln p_i \quad ,$$

$$\ln a_i = \ln \frac{p_i}{p_i^{\circ}} \quad ,$$

o de otro modo :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\circ}} \quad \text{-----} \quad (4.6)$$

Al aplicar la ec. (4.2) a sistemas reaccionantes en fase líquida en el -- equilibrio, se obtiene :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_a \quad \text{-----} \quad (4.7.a)$$

en donde la constante de equilibrio de actividades K_a tiene la siguiente expresión :

$$K_a = \left(\frac{a_P^p \cdot a_Q^q \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots} \right)_c \quad \text{-----} \quad (4.7.b)$$

4.2. Ley Límite de Debye-Hückel.

En soluciones de electrolitos (*) que son altamente no ideales, la actividad iónica media a_{\pm} (media geométrica de las actividades iónicas individuales) , es directamente proporcional a la molalidad iónica media m_{\pm} :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \quad \text{-----} \quad (4.8)$$

Para estados de oxidación semejantes de iones diferentes en soluciones -- acuosas diluidas de igual molalidad, se tienen valores muy similares para

(*) : Sustancias capaces de conducir la electricidad mediante electrólisis.

la constante de proporcionalidad que es el coeficiente medio de actividad iónica γ_{\pm} .

Las soluciones de electrolitos uni-univalentes (KCl, HCl, KOH, NaBr, etc.) exhiben este comportamiento. También las bi-bivalentes (CuSO₄, MgSO₄, etc.) y las uni-bivalentes (K₂SO₄, ...) con respecto a las bi-univalentes (Ca(NO₃)₂, ...). A su vez, como se anotó, hay diferencias notables en los valores de γ_{\pm} entre los diferentes conjuntos de soluciones de electrolitos.

La teoría de Debye-Hückel, que supone una distribución de Boltzmann en los iones en soluciones diluidas, predice que en una solución suficientemente diluida el coeficiente de actividad depende solamente de las cargas de los iones (z_+ , z_-) y de su concentración (m_i), pero no de las características individuales de los propios iones :

$$\log \gamma_{\pm} = \Lambda z_+ z_- I^{1/2} \quad (4.9)$$

en donde :

$$\Lambda = \left[\frac{(2\pi N_0)^{1/2}}{2.303} \left(\frac{e^2}{10\epsilon kT} \right)^{3/2} \right] : \text{constante de proporcionalidad,}$$

($\Lambda = 0.5$ en soluciones acuosas diluidas a 25 °C) ,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 : \text{fuerza iónica ,}$$

e : carga del electrón ,

ϵ : constante dieléctrica del medio ,

N_0 : número de Avogadro ,

T : °K

La ley límite predice que la representación de $\log \gamma_{\pm}$ en función de \sqrt{I} produce líneas rectas con grados de pendiente proporcionales al producto -

de las valencias de cationes (+) y aniones (-). Las pendientes son negativas puesto que z_- lo es. Estas predicciones se confirman en soluciones diluidas de electrolitos fuertes, en el rango de 0.005 a 0.01 M :

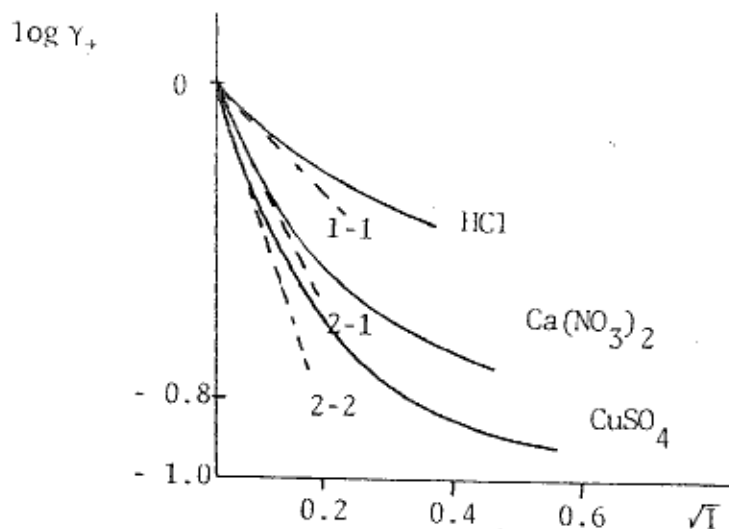


FIGURA 4.1

Por lo general se usan las propiedades coligativas y en particular la disminución del punto de fusión, para determinar los valores del coeficiente de actividad. Para muchas soluciones de electrolitos los valores de γ_+ se obtienen fácilmente a partir de mediciones de potencial de celda en condiciones reversibles utilizando un electrodo de referencia.

- Ejemplo : (a) Calcúlese la fuerza iónica de una solución que es 0.001 M NaCl y 0.002 M BaCl_2 ;
 (b) Calcúlense las actividades de los iones de sodio y de bario en esta solución a 25 °C. A tal temperatura, $A = 0.509$

Solución :

$$(a) \quad I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 ,$$

para soluciones diluidas, $m_i \approx M_i$

$$\begin{aligned}
 \text{Na}^+ &: \frac{1}{2} \times 0.001 \times 1^2 = 5 \times 10^{-4} \\
 \text{Ba}^{2+} &: \frac{1}{2} \times 0.002 \times 2^2 = 4 \times 10^{-3} \\
 \text{Cl}^- (\text{NaCl}) &: \frac{1}{2} \times 0.001 \times 1^2 = 5 \times 10^{-4} \\
 \text{Cl}^- (\text{BaCl}_2) &: \frac{1}{2} \times 0.004 \times 1^2 = 2 \times 10^{-3} \\
 \hline
 \Sigma &= 7 \times 10^{-3} = I
 \end{aligned}$$

(b.)

Para Na^+ :

$$\log \gamma_{\text{Na}^+} = -0.509 \times 1^1 \times \sqrt{7 \times 10^{-3}} \quad ,$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 0.91 \quad ,$$

$$a_{\text{Na}^+} = 0.91 \times 0.001 = 9 \times 10^{-4} \quad ,$$

Para Ba^{2+} :

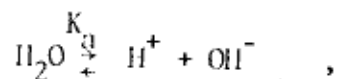
$$\log \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = -0.509 \times 2 \times \sqrt{7 \times 10^{-3}} \quad ,$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.8219 \quad ,$$

$$a_{\text{Ba}^{2+}} = 0.8219 \times 0.002 = 1.644 \times 10^{-3}$$

4.3. Producto Iónico del Agua.

Kohlrausch y Heyweiller (1894) encontraron que el agua ultrapura posee una conductividad eléctrica mínima y constante, debida a un grado de disociación iónica mínimo en el equilibrio para este compuesto polar :



en donde :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{H_2O}} \cdot \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Puesto que : $[H^+], [OH^-] \ll 1 \Rightarrow K_a \ll 1$,

asimismo : $\Rightarrow \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{H_2O}} = 1$

y dado que : $(1 - \alpha) \cong 1 \Rightarrow [H_2O] = \text{constante}$

Por lo anterior, se define el producto iónico del agua K_w (válido para agua pura y soluciones diluidas) como :

$$K_w \equiv K_a [H_2O] = [H^+][OH^-] = f(T) \quad \text{--- (4.10)}$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Esta definición ya no es válida para soluciones concentradas de fuerza iónica considerable (> 0.01), puesto que en ellas $\gamma_+, \gamma_-, \gamma_{H_2O} \neq 1$.

$[H^+]$ y $[OH^-]$ se relacionan en el equilibrio con K_w . Si el producto de ambas excede momentáneamente a K_w , los iones en exceso se combinan de inmediato para formar agua. Y si es menor, el agua se disocia rápidamente en iones hasta alcanzar el equilibrio.

En soluciones diluidas de ácidos y álcalis (desde 1 M de HCl hasta 1 M de NaOH) la concentración de iones hidronio $[H^+]$ se expresa convenientemente según Sørensen (1909) por^(*) :

$$\text{pH} = - \log [H^+] \quad \text{--- (4.11)}$$

de modo que : $[H^+] = 10^{-\text{pH}}$

(*) : $\text{pH} \equiv - \log a_{H_3O^+}$, en donde el logaritmo es base 10.

En una solución neutra : $[H^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 7$
 En una solución ácida : $[H^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7$
 En una solución alcalina : $[H^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7$

Naturalmente que a 25 °C, debido a la constancia en K_w , se cumple :

$$pH + pOH = 14 = pK_w \quad \text{-----} \quad (4.12)$$

en donde : $pOH = - \log [OH^-]$

Nótese que tanto el pH como el pOH son cantidades adimensionales.

Ejemplo : Calcular $[H^+]$ de la cerveza ($pH = 4.7$).

Solución :

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.7} = 1.995 \times 10^{-5} \text{ gmol/l.}$$

Ejemplo : Calcular el pOH de una solución 0.01 M de ácido acético en la que el grado de disociación es de 12.5 %.

Solución :

$$[H^+] = 0.125 \times 0.01 = 1.25 \times 10^{-3} \text{ gmol/l.},$$

$$pH = - \log [H^+] = 2.9 \quad ,$$

$$pOH = 14 - pH = 11.1$$

4.4. Disociación y pH de Acidos y Bases Fuertes y Débiles.

pH de Acidos Fuertes.-

Un ácido fuerte es aquel que se disocia totalmente en sus iones en una solución acuosa diluida (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, etc.), de modo que el valor de $[H^+]$ se iguala con la normalidad n del ácido :

$$pH = - \log n$$

Ejemplo : ¿ pH de una solución 0.115 N de HCl ?

Solución :

$$\text{pH} = - \log n = - \log 0.115 = 0.94$$

pH de Bases Fuertes.-

Similarmente al caso anterior, en soluciones diluidas de los hidróxidos --- metálicos de los grupos I y II (LiOH, Ca(OH)₂ , etc.) que se disocian to-- talmente en sus iones :

$$\text{pH} = 14 + \log n$$

en donde $n = [\text{OH}^-]$ es la normalidad de la base.

Ejemplo : ¿ pH de una solución 0.503 N de NaOH ?

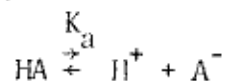
Solución :

$$\text{pH} = 14 + \log n = 14 + \log 0.503 = 13.7$$

pH de Acidos Débiles.-

Estos compuestos se caracterizan por disociarse sólo parcialmente en sus -- iones cuando están diluidos en agua (los ácidos orgánicos tales como el - acético, propiónico, cítrico, etc. ; y algunos inorgánicos como el nitroso, carbónico, hipocloroso, cianhídrico, etc.) hasta un grado en el que se sa-- tisface su constante de equilibrio.

Considérese por ejemplo el ácido acético (HA) disociado en sus iones en - una solución acuosa diluida :



en donde : $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \ll n$,

con : $n = [\text{HA}]$

de modo que :
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Puesto que : $[H^+] = [A^-] \Rightarrow [H^+]^2 = nK_a$,

por lo tanto : $pH = -\frac{1}{2} \log (nK_a)$

Ejemplo : ¿ pH de una solución 0.875 N de ácido acético ? ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

Solución :

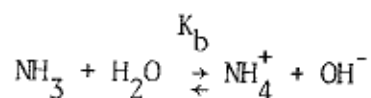
$$pH = -\frac{1}{2} \log (nK_a) = -\frac{1}{2} \log (0.875 \times 1.8 \times 10^{-5})$$

$$pH = 2.4$$

pH de Bases Débiles.-

En forma semejante, las bases débiles son aquellas que se disocian sólo parcialmente en sus iones al diluirse en agua, produciendo iones OH^- mediante una reacción reversible que incluye al solvente, hasta un grado tal en que se satisfaga su constante de equilibrio (por ejemplo, amoniaco, acetato de sodio, fluoruro de potasio, etc.).

Considérese la disociación del amoniaco en agua :



puesto que : $[NH_4^+] = [OH^-] \ll n$

con : $n = [NH_3]$

entonces : $K_b = \frac{[OH^-][OH^-]}{n}$;

$$[OH^-]^2 = nK_b$$
 ,

pero : $pH = 14 + \log [OH^-]$

por lo tanto : $pH = 14 + \frac{1}{2} \log (nK_b)$

Ejemplo : ¿ pH de una solución 0.0954 N de hidróxido de amonio ? ($K_b = 1.75 \times 10^{-5}$).

Solución :

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log (nK_b)$$

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log (0.0954 \times 1.75 \times 10^{-5}) = 11.1$$

4.5. Producto de Solubilidad.

En una solución saturada de una sal poco soluble en la que están en equilibrio la fase sólida no disuelta con la fase sólida disuelta, el producto de las concentraciones molares de sus iones elevadas a sus coeficientes estequiométricos respectivos es una constante a una temperatura dada : la constante del producto de solubilidad K_{ps} .

Cuando el producto iónico es menor que K_{ps} , la solución no está saturada y puede disolverse más sal. En caso contrario, la solución está sobresaturada y se precipita la sal en exceso.

Ejemplo : En 250 cc. de agua a 25 °C se disuelven 0.147 g. de PbI_2 . ¿ K_{ps} ?

Solución :

Primero debe expresarse la cantidad disuelta como molaridad :

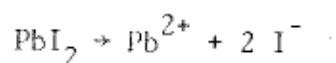
$$\text{PM} (\text{PbI}_2) = 461.02 \text{ g/gmol} ,$$

Puesto que la cantidad disuelta es : 0.172 g./250 ml.,

entonces habrá : 0.588 g./ 1 lt.

$$\text{ó} : 1.27 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{PbI}_2 / 1 \text{ lt.}$$

La reacción de disociación indica que :



Por lo tanto : $[\text{Pb}^{2+}] = 1.27 \times 10^{-3}$,
 $[\text{I}^{-}] = 2[\text{Pb}^{2+}] = 2.55 \times 10^{-3}$

Sustituyendo en K_{ps} :

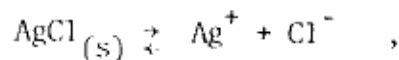
$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^{-}]^2 = 8.3 \times 10^{-9}$$

4.5.1. Efecto Salino.

Los valores fraccionarios y decrecientes de γ_{\pm} al aumentar la concentración de los electrolitos según lo predice la ley límite, **confirman** el argumento físico de que la interacción con otros iones disminuye la energía libre del ión y lo hace más estable en solución.

Esto significa que la presencia de un electrolito inerte (iones de naturaleza diferente a los que ya están en solución) aumenta la solubilidad de una sal poco soluble. A este comportamiento se le conoce como "efecto salino".

Sea :



$$K_{ps} = a_{\text{Ag}^{+}} \cdot a_{\text{Cl}^{-}} = (\gamma_{+} m_{+}) (\gamma_{-} m_{-}) \quad ;$$

si se designa como δ la solubilidad de la sal en $\text{gmol/kg.H}_2\text{O}$, entonces :

$$m_{+} = m_{-} = \delta$$

por lo tanto : $K_{ps} = \gamma_{\pm}^2 \delta^2$

Si δ_0 es la solubilidad ignorando las interacciones iónicas :

$$\delta_0^2 = K_{ps} \quad ,$$

de donde se deduce que :

$$\delta = \frac{\delta_0}{\gamma_{\pm}}$$

luego, $s > s_0$, es decir, la solubilidad aumenta con la interacción iónica, siendo más notable esta influencia conforme mayor sea el estado de oxidación de los iones involucrados.

4.5.2. Efecto del Ion Común.

La solubilidad de una sal disminuye en la presencia de otros compuestos que presenten un ión común con los iones que ya están en la solución. Dicho de otro modo, el efecto del ión común actúa en sentido opuesto al del efecto salino, siendo su influencia más relevante.

Ejemplo : La solubilidad del AgCl es de 0.0000125 g/mol/l. a 25 °C. ¿Cuál es la concentración del ión Ag^+ en una disolución saturada de AgCl que es 0.1 N de NaCl a 25 °C ?

Solución :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.25 \times 10^{-5})^2,$$

$$K_{ps} = 1.56 \times 10^{-10}.$$

Sea x la cantidad disociada de AgCl en presencia de NaCl; entonces :

$$x(0.1 + x) = K_{ps},$$

$$x^2 + 0.1x - K_{ps} = 0,$$

despejando la raíz positiva de x :

$$x = 1.56 \times 10^{-9}$$

Se observa que el efecto del ión común disminuyó considerablemente la solubilidad de la plata :

$$1.56 \times 10^{-9} < 1.25 \times 10^{-5}$$

4.6. Hidrólisis.

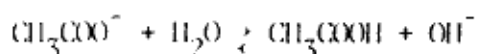
Una sal es un compuesto iónico que contiene un catión distinto del H^+ y un anión distinto del OH^- u O_2^- .

Cuando se disuelve una sal en agua, la solución puede seguir neutra o bien volverse ácida ó alcalina, dependiendo del tipo de sal. Si alguno de los iones de la sal reacciona con el agua cambiando su pH, entonces se tiene hidrólisis.

Generalmente las sales se clasifican en 4 tipos con objeto de estudiar su reacción con el agua; así se tienen :

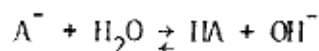
- 1) Sales de ácidos fuertes y bases fuertes ($NaCl$, KNO_3 , etc.).- No promueven la hidrólisis porque ninguno de sus iones es capaz de reaccionar con los iones del agua (H^+ , OH^-), de modo que la solución salina muestra el mismo pH que el del agua.
- 2) Sales de ácidos débiles y bases fuertes ($CH_3COO-Na$, KCN , etc.).- Se hidrolizan produciendo soluciones alcalinas.

Considérese la hidrólisis del acetato de sodio :



(Nótese que el ión Na^+ es irrelevante en este equilibrio)

En forma abreviada :



Este equilibrio se expresa a través de la constante de hidrólisis K_h :

$$K_h = \frac{a_{HA} \cdot a_{OH^-}}{a_{A^-}} \quad \text{-----} \quad (1)$$

Multiplicando y dividiendo (1) por a_{H^+} :

$$K_h = \left(\frac{a_{HA}}{a_{A^-} \cdot a_{H^+}} \right) (a_{H^+} \cdot a_{OH^-})$$

pero : $\frac{a_{HA}}{a_{A^-} \cdot a_{H^+}} = \frac{1}{K_a}$, $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$

por lo tanto :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{-----} \quad (4.13)$$

Ejemplo : Calcúlese (a) el pOH de una solución acuosa 0.02 M de acetato sódico y (b) el % de hidrólisis de una solución 0.01 M del mismo compuesto, a 25 °C ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

Solución :

De la ec. (4.13) :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.555 \times 10^{-10} \quad ,$$

(a) El equilibrio de hidrólisis implica :

$$K_h = \frac{[HA] [OH^-]}{[A^-]}$$

en donde : $[HA] = [OH^-] = x$
 $[A^-] = 0.02 - x$

por lo tanto :

$$K_h = \frac{x^2}{0.02 - x} \quad ,$$

$$x^2 + K_h x - 0.02K_h = 0 \quad ,$$

De donde :

$$x = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 0.08K_h}}{2} = 5.91 \times 10^{-4} \quad ,$$

Por último :

$$pOH = - \log x \approx 3.23$$

(b) Sea α el grado de hidrólisis o ionización ; entonces :

$$[\text{HA}] = [\text{OH}^-] = 0.01\alpha \quad ,$$

$$[\text{A}^-] = 0.01 (1 - \alpha)$$

Sustituyendo en K_h :

$$K_h = \frac{(0.01\alpha)^2}{0.01 \cdot (1 - \alpha)} \quad ,$$

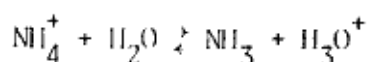
$$\alpha^2 \cdot (1 \times 10^{-4}) = - 0.01 K_h \alpha + 0.01 K_h = 0 \quad ;$$

Resolviendo para α (raíz +) :

$$\alpha = 2.3567 \times 10^{-4}$$

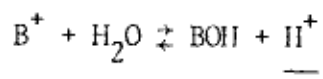
o bien, como % hidrólisis : 0.024 %

3) Sales de bases débiles y ácidos fuertes.- Las sales de este tipo pueden -
ejemplificarse con el cloruro de amonio, cuya reacción con el agua es :



(Nótese que el ión Cl^- es irrelevante en este equilibrio)

En general, en forma abreviada :



en donde BOH representa una base débil.

Nuevamente :

$$K_h = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{BOH}}}{a_{\text{B}^+}} \quad \text{-----} \quad (1)$$

Multiplicando y dividiendo (1) por a_{OH^-} :

$$K_h = \left(\frac{a_{\text{BOH}}}{a_{\text{B}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} \right) (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-})$$

pero :

$$\frac{1}{K_b} = \frac{a_{\text{BOH}}}{a_{\text{B}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}$$

por lo tanto :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{-----} \quad (4.14)$$

Ejemplo : Calcular (a) el pH de una solución 0.05 M de NH_4Cl ; (b) el % de - hidrólisis en una solución 0.1 M del mismo reactivo, a 25 °C.
($K_b = 1.75 \times 10^{-5}$)

Solución :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.714 \times 10^{-10}$$

(a)

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{en donde : } [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] = x$$

$$[\text{NH}_4] = 0.05 - x$$

por lo tanto :

$$x^2 + K_h x - 0.05K_h = 0 \quad ,$$

$$x = 5.3448 \times 10^{-6} \quad ,$$

$$\text{pH} = - \log x = 5.27$$

(b)

$$[H^+] = [NH_3] = 0.1\alpha$$

$$[NH_4] = 0.1 \cdot (1 - \alpha) \quad ,$$

por lo tanto :

$$K_h = \frac{0.01\alpha^2}{0.1 - 0.1\alpha} \quad ,$$

$$0.01\alpha^2 + 0.1K_h\alpha - 0.1K_h = 0 \quad ,$$

despejando la raíz positiva de α :

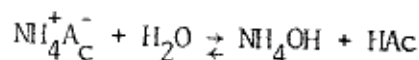
$$\alpha = 7.56 \times 10^{-5}$$

o bien : % hidrólisis = 0.00756 %

4) Sales de ácidos débiles y bases débiles.- Las sales de este tipo se hidrolizan en mayor grado que los otros dos tipos anteriores porque tanto el anión como el catión reaccionan con los iones del agua para formar un ácido y una base no disociados. El equilibrio se alcanza cuando se satisfacen simultáneamente los valores de K_a , K_b y K_w .

La acidez o basicidad de la solución resultante depende de la fortaleza relativa del ácido o de la base que se forman.

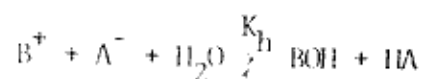
En el caso del acetato de amonio, cuya hidrólisis conduce a la formación de un ácido débil y una base débil :



la solución resultante es neutra porque $K_a = K_b$.

Si $K_b > K_a$, se tendrá una solución alcalina; en caso contrario, se tendrá acidez.

Representando el equilibrio anterior en forma abreviada :



entonces :

$$K_h = \frac{a_{BOH} \cdot a_{HA}}{a_{B^+} \cdot a_{A^-}} \quad \text{--- (1)}$$

Multiplicando y dividiendo (1) por $(a_{H^+} \cdot a_{OH^-})$:

$$K_h = \left(\frac{a_{BOH}}{a_{B^+} \cdot a_{OH^-}} \right) \left(\frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} \right) (a_{H^+} \cdot a_{OH^-}) \quad ,$$

pero :

$$\frac{1}{K_b} = \frac{a_{BOH}}{a_{B^+} \cdot a_{OH^-}} \quad ; \quad \frac{1}{K_a} = \frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} \quad ,$$

por lo tanto :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad \text{--- (4.15)}$$

Para conocer el grado de hidrólisis a partir de (4.13), se hace la siguiente eliminación :

$$K_h = \frac{[H^+][OH^-]}{\frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \cdot \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}} \quad ,$$

$$K_h = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]}$$

además :

$$[BOH] = [HA] = x$$

y dado que la sal no se hidroliza apreciablemente :

$$[B^+] = [A^-] = C_0 - x \approx C_0$$

en donde C_0 es la concentración molar de la sal no hidrolizada.

Por lo anterior :

$$K_h = \frac{x^2}{C_0}$$

$$x = C_0 \cdot \sqrt{K_h} \quad \text{————— (4.16)}$$

Por último :

$$\% \text{ hidrólisis} = \left(\frac{x}{C_0} \right) \times 100$$

Para conocer $[H^+]$ en la solución, se sustituye $[HA]$ por su equivalente en el equilibrio :

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} = x$$

por lo tanto :

$$\frac{[H^+][A^-]}{K_a} = C_0 \cdot \sqrt{K_h}$$

Despejando para $[H^+]$ y recordando que $[A^-] \approx C_0$:

$$[H^+] = \frac{C_0}{C_0} \sqrt{K_h \cdot K_a^2}$$

Sustituyendo (4,15) :

$$[H^+] = \frac{K_w \cdot K_a}{K_b} \quad \text{————— (4.17)}$$

Nótese que $K_a \approx K_b \Rightarrow \text{pH} = 7$

Ejemplo : Calcular (a) el % de hidrólisis de una solución 0.1 M de acetato de amonio ; (b) el pH de un litro de solución 0.1 M de ácido acético - al cual se le agregan 0.1 g/mol de acetato de amonio. ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$; $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$).

Solución :

(a) De (4.15) :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 1.75 \times 10^{-10}} ,$$

$$K_h = 3.1746 \times 10^{-5}$$

Sustituyendo en (4.16) y despejando para % de hidrólisis :

$$\% \text{ hidrólisis} = \sqrt{K_h} \times 100 = 0.5634 \%$$

(b) Para el ácido acético se cumple que :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} ,$$

$$\text{con : } [H^+] = [A^-] = x \quad , \quad [HA] = 0.1 - x$$

Pero la presencia del acetato de amonio interviene en :

$$K_h = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} ,$$

$$\text{en donde : } [BOH] = [HA] = y \quad ,$$

$$[B^+] = [A^-] = 0.1 - y$$

Luego, la concentración total del ión acetato es :

$$[A^-]_T = 0.1 - y + x \approx 0.1$$

y la del ácido acético no dissociado es :

$$[\text{HA}]_T = 0.1 - x + y$$

Por lo tanto :

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]_T}{[\text{A}^-]_T} = 1.8 \times 10^{-5} \cdot \frac{0.1 - x + y}{0.1 - y + x}$$

puesto que : $x - y \approx 0 \Rightarrow [\text{H}^+] \approx K_a$,

$$\text{pH} = - \log K_a \approx 4.74$$

Debe notarse que si no se hubiera disuelto el acetato de amonio, la concentración de iones hidronio debería de ser :

$$x = \frac{- K_a + \sqrt{K_a^2 + 0.4K_a}}{2} = 1.3326 \times 10^{-3} \text{ gmol/lit.}$$

con $\text{pH} = 2.87$

Es decir, se obtiene menor acidez en la solución de ácido acético al agregarle acetato de amonio, debido al efecto del ión común.

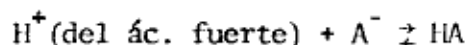
4.7. Soluciones Amortiguadoras.

Una solución amortiguadora, " buffer " o tampón es aquella que resiste cambios en $[\text{H}^+]$ manteniendo estable su pH, aún cuando las sustancias que alteren dicha concentración sean ácidos o bases fuertes.

En muchos sistemas biológicos y químicos, como por ejemplo la sangre que debe mantener un pH de 7.4, la acción buffer es imprescindible.

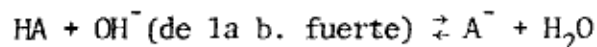
Estas soluciones se preparan con un ácido débil y una de sus sales; o bien, con una base débil y una de sus sales.

Para explicar la habilidad de una solución buffer para resistir los cambios en el pH, considérese la mezcla ácido acético-acetato de sodio, que muestra capacidad reguladora en el rango de 3.7 a 5.6. La solución contiene una concentración elevada de ácido acético no ionizado y una alta concentración de iones acetato. Si se añade ácido fuerte a la solución, los iones hidrógeno reaccionan con los iones acetato para formar ácido no disociado hasta que se satisfaga la constante de equilibrio del ácido acético :



Como resultado, el cambio en $[\text{H}^+]$ de la solución es muy pequeño.

Si se añade una base fuerte, los iones OH^- reaccionan con los iones H^+ presentes en la solución, reemplazándose los consumidos por disociación del ácido acético hasta satisfacer el valor de K_a :



Nuevamente $[\text{H}^+]$ cambia muy poco.

Las ecuaciones anteriores muestran que el acetato de sodio contrarresta la acidez adicional, mientras que el ácido acético lo hace con la alcalinidad adicional. Consecuentemente, se deduce que la máxima capacidad reguladora de esta solución se alcanza cuando el ácido y la sal se mezclan en relación equimolecular.

El pH de una solución buffer se calcula mediante la ecuación de Henderson-Hasselbach :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \quad \text{————— (4.18)}$$

Ejemplo : Calcular a 25 °C el pH de una solución buffer hecha agregando ácido acético y acetato de sodio hasta que la concentración de ambos sea 0.1 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

Solución :

De (4.18) :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{0.1}{0.1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 4.74$$

De aquí se deduce que al escoger una mezcla buffer de un pH determinado con máxima capacidad reguladora, se debe seleccionar un ácido cuyo pK_a sea muy cercano al valor deseado del pH de la solución.

4.8. Curvas de Titulación Acido-Base.

La titulación de un ácido o de una base es una sucesión de etapas en equilibrio en las que la concentración de los reactantes cambia consecutivamente y en forma proporcional al ir agregando el reactivo titulante, hasta alcanzar un punto en el cual se ha agregado la cantidad justa que requiere el reactante que se titula para reaccionar por completo, por lo que se le conoce como "punto de equivalencia".

Como es de esperarse, si en la titulación participan un ácido y una base fuertes, no hay región de amortiguamiento en el curso de la titulación, los reactantes y la sal formada por su neutralización se encuentran totalmente disociados en sus iones y el pH en el punto de equivalencia se ubica en 7.0

Pero al participar un ácido o una base débiles, o ambos, intervienen sus constantes de equilibrio en todo el curso de la titulación en que se encuentren presentes incluyendo el punto de equivalencia, en el cual se debe considerar además la reacción de hidrólisis de la sal formada.

Para ejemplificar, considérese la titulación de una solución de ácido acético de normalidad n con una solución de hidróxido de sodio de normalidad n_0 :

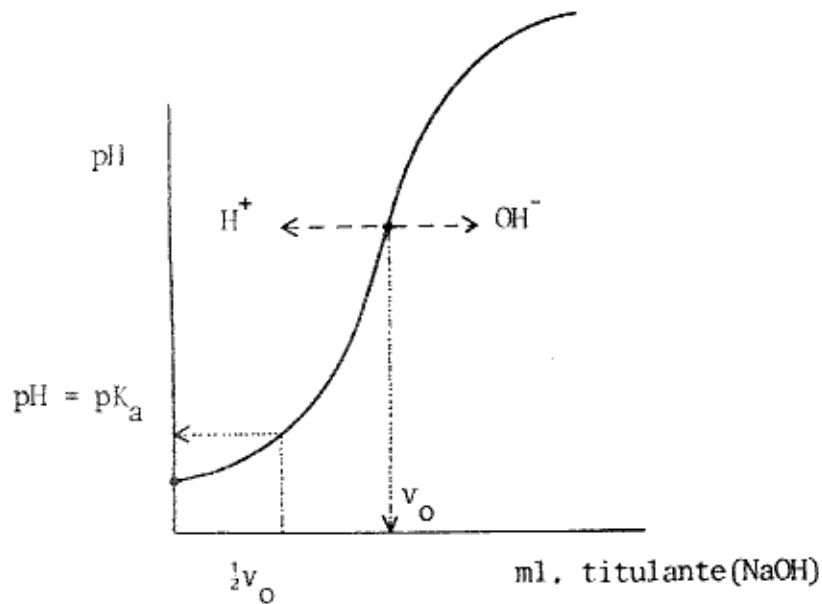


FIGURA 4.2

CURVA DE TITULACION A.D.-B.F.

(a) Etapa inicial.-

La acidez de la muestra de volumen v_1 del ácido débil se debe a su pequeña disociación iónica :

$$[H^+]^2 = nK_a \quad ,$$

$$pH = - \log [H^+] = - \frac{1}{2} \log (nK_a)$$

en donde n se calcula con el volumen v_0 de titulante de normalidad n_0 en el punto de equivalencia, aplicando la relación volumétrica siguiente :

$$n = \frac{n_0 v_0}{v_1}$$

(b) Puntos sucesivos.-

Al ir agregando sucesivamente volúmenes v de la base, aumenta en forma directamente proporcional la concentración del acetato de sodio (que por su disociación total corresponde a la del ión acetato) y disminuye en la misma forma la del ácido acético no disociado, pues se ioniza para restablecer los iones H^+ recién neutralizados de modo que se satisfaga el valor de K_a :

$$[\text{NaA}] = [\text{A}^-] = \left(\frac{v}{v + v_1} \right) n_0 ,$$

$$[\text{HA}] = \left(\frac{v_0 - v}{v + v_1} \right) n_0$$

sustituyendo en K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \left[\left(\frac{v}{v + v_1} \right) n_0 \right]}{\left(\frac{v_0 - v}{v + v_1} \right) n_0}$$

por lo tanto :

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{v_0 - v}{v} \right) \cdot K_a ,$$

$$\text{pH} = - \log \left(\frac{v_0 - v}{v} \right) K_a$$

En el punto medio de la titulación, cuando el volumen agregado del álcali corresponde a la mitad del requerido en el punto de equivalencia -----
 ($v = \frac{1}{2} v_0$) se tiene :

$$v_0 - v = v ; \quad \text{pH} = \text{p}K_a , \text{ o bien :}$$

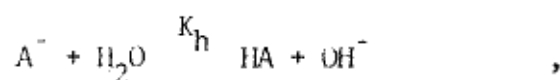
$$K_a = 10^{-\text{pH}}$$

(c) Punto de equivalencia.-

Corresponde al punto de inflexión de la curva de titulación en el que $d^2 \text{pH}/dv^2 = 0$; por lo mismo, ahí se localiza un máximo al representar en coordenadas $\Delta \text{pH}/\Delta v$ vs. $v + \Delta v/2$.

En esta etapa de la titulación el hidróxido de sodio ha consumido justamente todo el ácido acético que había originalmente en la muestra, formándose el acetato de sodio equivalente a tales cantidades (100 % ionizado) el cual se hidroliza produciendo iones OH^- y ácido acético no disociado, por lo que el pH se asocia aquí con K_w y K_a . Naturalmente, el equilibrio en este punto es inestable y se caracteriza por exhibir un aumento notable en el pH de la solución al agregar una pequeña cantidad de titulante:

$$[\text{A}^-] = \left(\frac{v_o}{v_1 + v_o} \right) n_o = C \quad ,$$



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HA}] [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad ,$$

por lo tanto :

$$[\text{OH}^-] = K_h \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad ,$$

pero :

$$[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$$

entonces :

$$[\text{HA}]^2 = K_h [\text{A}^-] \quad ,$$

$$[\text{HA}] = \sqrt{K_h [\text{A}^-]} = \sqrt{K_h C}$$

Sustituyendo en la expresión para K_a y despejando $[\text{H}^+]$:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \cdot \frac{\sqrt{K_h \cdot C}}{C},$$

$$[H^+] = K_w^{\frac{1}{2}} K_a^{\frac{1}{2}} C^{-\frac{1}{2}},$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C$$

(d) Exceso de base.-

Al continuar agregando el titulante, se consume paulatinamente el resto del ácido no disociado procedente de la hidrólisis del acetato de sodio y el pH de la solución tiende en forma asintótica al correspondiente a una solución del álcali de normalidad n_0 diluido en un volumen $v_1 + v$:

$$pH = 14 + \log \left[\left(\frac{v - v_0}{v_1 + v} \right) n_0 \right]$$

4.9. Disociación de Ácidos Polipróticos.

En una disolución acuosa de un ácido poliprótico H_nA (oxálico, carbónico, sulfhídrico, cítrico, fosfórico, etc.) están implicados varios equilibrios, cada uno asociado a la ionización de uno de sus protones y a la constante de equilibrio correspondiente.

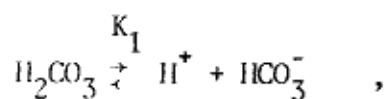
Cuando las diversas constantes de equilibrio de un ácido poliprótico son claramente distintas (por ejemplo, una diferencia del orden de 10,000 unidades) se presentarán regiones buffer o tamponadas alrededor de cada valor de $pK_a = pH$ y dos puntos de equivalencia bien diferenciados; mientras que si los valores de las diversas constantes son cercanos (por ejemplo, en el ácido cítrico que es triprótico), para valores intermedios de pH las diversas especies pueden coexistir en cantidades significativas, en cuyo caso la constante de equilibrio que determina el punto de equivalencia es la constante de

ionización completa o constante total K , que se obtiene multiplicando entre sí las constantes individuales (en el ejemplo, $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$).

Ejemplo : Calcular $[H^+]$ a $25^\circ C$ en una solución $0.05 M$ de ácido carbónico ($K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$).

Solución :

Aquí, $K_1 > K_2$ en casi $10,000$ veces. Sin embargo, prácticamente to dos los iones H^+ provienen de la primera ionización del ácido :



$$K_1 = \frac{[H^+] [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} ,$$

pero :

$$[H^+] = [HCO_3^-]$$

por lo tanto :

$$\frac{[H^+]^2}{0.05} \cong 4.3 \times 10^{-7} ,$$

$$[H^+] \cong 1.5 \times 10^{-4}$$



DESARROLLO TEMÁTICO (TERCER PARCIAL).

5. ELECTROQUÍMICA Y EQUILIBRIO.

5.1. Introducción.

La electroquímica es la parte de la fisicoquímica que aborda el estudio de la interacción de la electricidad con los sistemas químicos de naturaleza iónica.

Esta disciplina científica se subdivide a su vez en electrólisis y en electrogénesis.

Se entiende por electrólisis el efecto que provoca en los electrolitos el paso de una corriente eléctrica proveniente de una fuente externa de energía.

En contraparte, la electrogénesis es la generación espontánea de un potencial eléctrico en virtud del potencial químico acumulado en los sistemas de naturaleza iónica.

5.2. Electrólisis.

5.2.1. Descripción del fenómeno.

Cuando se tiene una solución electrolítica o un electrolito fundido, se introducen sendos electrodos y se aplica un potencial eléctrico creciente, se observa el siguiente comportamiento :

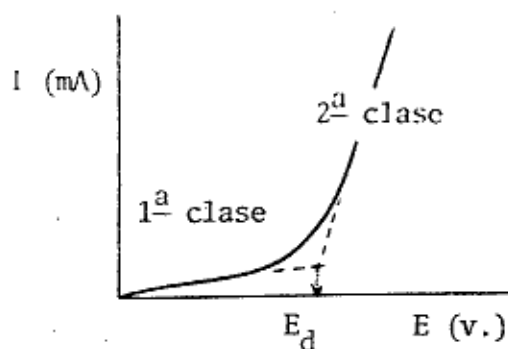


FIGURA 5.1

Primeramente se presenta una región en la cual se tiene un incremento en la corriente que es directamente proporcional a la magnitud del campo eléctrico aplicado, regido por la ley de Ohm ($E = I \times R$), en donde la constante de proporcionalidad o pendiente de la recta es la resistencia eléctrica del medio expresada en ohms (Ω).

Al alcanzar E un valor determinado (E_d) conocido como potencial de descomposición, hay evidencia de reacciones de óxido-reducción en los electrodos (p. ej., formación de gases en la interfase metal-solución) y a partir de ese valor, un pequeño aumento en el potencial eléctrico aplicado se asocia con uno mayor en la corriente I , lo cual indica que el mecanismo de conducción eléctrica es diferente que el anterior.

El fenómeno de conducción eléctrica en electrolitos cuando se presentan reacciones de óxido-reducción en los electrodos se llama electrólisis.

5.2.2. Términos y unidades eléctricas.

Corriente alterna (CA).- Se caracteriza porque su potencial varía cíclicamente en el tiempo. Este es el tipo de electricidad que se suministra para uso doméstico e industrial, con una frecuencia de 60 Hz :

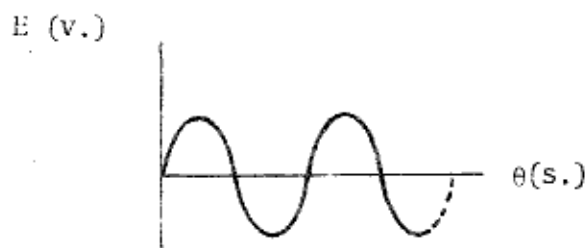


FIGURA 5,2

Corriente directa (CD).- Se caracteriza por presentar un flujo electrónico unidireccional y se le obtiene ya sea rectificando la corriente alterna - (CD pulsante) o bien, a partir de fuentes electroquímicas de corriente y/o de fotoceldas (corriente continua) :

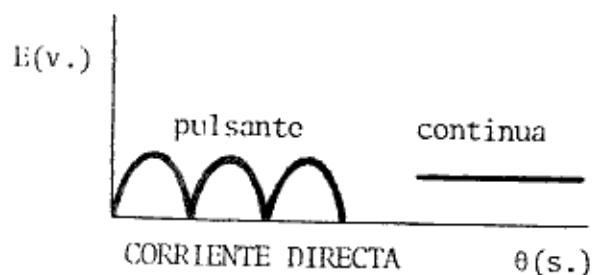


FIGURA 5.3

Electrodo.- En electroquímica se entiende como tal un sistema metal-ión metálico.

Ión.- Es una entidad química con carga eléctrica neta positiva o negativa, capaz de orientarse y migrar por la imposición de un campo eléctrico.

Catión.- Ión con carga positiva.

Anión.- Ión con carga negativa.

Cátodo.- En electrólisis, es el electrodo conectado a la terminal negativa (-) de la fuente de CD y en él se descargan los cationes.

Por otra parte, en electrogénesis corresponde al electrodo en el cual se descargan los aniones y es la terminal negativa del sistema electroquímico, o fuente externa de electrones.

Anodo.- En electrólisis, el electrodo conectado a la terminal positiva (+) de la fuente de CD, descargándose en él los aniones.

En electrogénesis, es el borne (+) del sistema electroquímico, retornando por ahí los electrones procedentes del cátodo y por lo mismo, en su superficie se descargan o liberan los cationes.

Ampere.- Un ampere es la cantidad de corriente eléctrica (CD) que al pasar por una solución de nitrato de plata deposita 1.118 mg. de plata cada segundo.

Coulombio.- Es la unidad de cantidad de electricidad, que se obtiene de multiplicar la corriente (A) por el tiempo en que fluye, expresado en segundos (t) : $Q = I \times t$. Así, un coulombio es la cantidad de electricidad capaz de depositar 1.118 mg. de Ag.

Ohm.- Resistencia que opone al paso de la corriente eléctrica una columna de mercurio de 106.3 cm. de longitud y de 1 mm^2 de sección transversal, a 0 °C.

Watt.- Es la unidad de potencia definida como el suministro de un joule en un segundo (J/s.), y en electricidad se calcula multiplicando el potencial (v.) por la corriente (A) : $1 \text{ W} = 1 \text{ v} \times 1 \text{ A}$.

Equivalente Electroquímico.- Es el número de gramos liberados de una sustancia al paso de la unidad de cantidad de electricidad (1 coul.).

5.2.3. Leyes de la electrólisis.

Las leyes que rigen la electrólisis fueron enunciadas en 1833, con anticipación al conocimiento preciso de la estructura electrónica de la materia, por el eminente físico inglés Michael Faraday, quien estableció en forma experimental que :

- 1) La masa depositada o liberada en los electrodos es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa al electrolito :

$$Q \propto m$$

- 2) Al pasar la misma cantidad de electricidad por electrolitos diversos, se liberan o depositan diferentes masas de producto primario en los electrodos, pero el mismo peso equivalente de todos ellos :

$$m \propto \text{peso equiv.}$$

Ya con el conocimiento mejor integrado de la teoría electrónica, estos dos enunciados se resúmen fácilmente en la unidad llamada Faraday, que establece simplemente que al pasar 96,487 coul. por cualquier electrolito se debe depositar o liberar en los electrodos un equivalente de producto primario, expresado en gramos :

$$F \approx 96,500 \text{ coul./equiv. (g)}$$

Al relacionarse el Faraday con la carga del electrón se obtiene el número de Avogadro :

$$\frac{96,487}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.023 \times 10^{23} \frac{e^-}{\text{equiv(g)}}$$

Este resultado significa que para depositar un equivalente de alguna sustancia iónica, deben transportarse el número de Avogadro de electrones por el seno de la solución mediante difusión iónica. Así, si se tiene un electrolito uni-univalente (Na^+Cl^-), deberán transportarse el número de Avogadro de aniones (Cl^-) y cationes (Na^+) en direcciones opuestas, para liberar un equivalente de cloro (35.5 g.) en el ánodo.

Las reacciones de óxido-reducción que se verifican en la interfase metal-solución son aquellas que requieren menor consumo de energía, aunque esto implique la formación y consumo de especies iónicas diferentes a las que transportan la carga en el seno de la solución; más concretamente, salen del mecanismo de conducción y de la solución las especies menos estables.

Este comportamiento se asocia frecuentemente con reacciones de óxido-reducción en competencia en los electrodos; por ejemplo, puede haber liberación de hidrógeno y electrodepósito simultáneo de un metal como el cromo en el cátodo, a partir de una solución acuosa de anhídrido crómico; o bien, puede depositarse una aleación sobre un metal base (latonado).

La exactitud de las leyes de Faraday es independiente de la temperatura, -- presión y/o composición de las soluciones electrolíticas, y son válidas -- exclusivamente cuando se refieren a producto primario. Esta misma exactitud es la que origina la idea de construir coulombímetros para la medición de -- la cantidad de electricidad en forma indirecta a través de mediciones de -- las masas de las sustancias químicas depositadas o liberadas en los electro dos durante una electrólisis.

Ejemplo : ¿ Cuántos amperes se requieren para liberar 5.6 litros (a C.N.) de cloro durante 3 horas, en la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio, utilizando un ánodo inerte ?

Solución :

En condiciones normales, 1.0 gmol de cualquier gas ocupa un volúmen de 22.414 lt.; por lo tanto, un volúmen de 5.6 litros corresponde a 0.2498 gmol de cloro.

El número de equivalentes (g.) correspondiente es :

$$0.2498 \text{ gmol Cl}_2 \times 71 \frac{\text{g.}}{\text{gmol Cl}_2} \times \frac{1 \text{ equiv(g)}}{35.5 \text{ g.Cl}} = 0.5 \text{ equiv(g.)}$$

de donde la cantidad de electricidad requerida es :

$$\frac{96,500}{2} = 48,250 \text{ coul.}$$

y la corriente asociada a tres horas de operación es :

$$I = \frac{Q}{\theta} = \frac{48,250}{3 \times 3600} \approx 4.47 \text{ A.}$$

Ejemplo : Se tienen tres coulombímetros conectados en serie, a una temperatura de 20 °C, y se hace pasar por ellos una corriente de 28.5 mA durante 10 minutos, en la Ciudad de México.

En el coulombímetro de peso se deposita cobre en el cátodo a partir de una solución acuosa de sulfato cúprico; en el de volúmen - se recupera el gas detonante procedente de la electrólisis del - agua a partir de una solución de hidróxido de sodio y en el de ti tulación se valora el iodo liberado en el anolito (a partir de una solución acuosa de KI), con solución normalizada de tiosulfato de sodio hasta la decoloración con almidón como indicador.

Calcúlese la eficiencia de los coulombímetros a partir de los siguientes datos :

peso inicial del cátodo de cobre : 0.6390 g.

" final " " : 0.6445 g.

volúmen de solución desplazado

por el gas detonante : 4.3 cm³

volúmen de tiosulfato 0,05 N : 3,6 ml.

presión de vapor del agua a 20°C : 17 mm Hg

Solución :

En estos experimentos, las masas liberadas teóricamente se calculan relacionando al Faraday con la cantidad de electricidad consumida, pues se considera que las mediciones del tiempo y de la corriente eléctrica no tienen error.

a) Masas teóricas.-

Cantidad de electricidad : $0.0285 \times 10 \times 60 = 17.1$ coul.

No. equiv. liberados : $17.1/96500 = 1.772 \times 10^{-4}$ equiv(g.)

Cobre : $1.772 \times 10^{-4} \times \frac{63.54}{2} = 5.6297 \times 10^{-3}$ g.

Hidrógeno : $1.772 \times 10^{-4} \times 1.01 = 1.7897 \times 10^{-4}$ g.

Iodo : $1.772 \times 10^{-4} \times 126.9 = 0.02248$ g.

b) Masas obtenidas experimentalmente.-

$$\text{Cobre : } 0.6445 - 0.6390 = 0.0055 \text{ g.}$$

Hidrógeno : Se corrige por temperatura y por presión el volúmen desplazado, considerando la presencia del vapor de agua, para pasar el volúmen del gas detonante a condiciones normales y poderlo relacionar con los moles de gas; luego se toma la parte proporcional correspondiente al hidrógeno (o al oxígeno, si se desea) :

$$4.3 \times \left(\frac{586 - 17}{760} \right) \left(\frac{273}{293} \right) = 3.0 \begin{cases} 2 \text{ ml. H}_2 \\ 1 \text{ ml. O}_2 \end{cases}$$

$$\frac{2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \times 2.02 \text{ g/gmol H}_2}{22,414 \text{ cm}^3/\text{gmol}} = 1.8022 \times 10^{-4} \text{ g. H}_2$$

$$\text{Iodo : } \text{g. Iodo} = V \times N \times \text{meq.} = 3.6 \times 0.05 \times 0.1269 ,$$

$$\text{g. iodó} = 0.02284$$

c) Eficiencia de los coulombímetros.-

$$\text{De peso : } \frac{0.0055}{0.00563} \times 100 = 97.86 \%$$

$$\text{De volúmen : } \frac{1.8022 \times 10^{-4}}{1.7897 \times 10^{-4}} \times 100 = 100.7 \%$$

$$\text{De titulación : } \frac{0.02284}{0.02248} \times 100 = 101.5 \%$$

Ejemplo : Se conecta un foco de 10 w. a una fuente de 12 VCD, en serie con una solución de CdSO_4 ; ¿ qué masa de Cd se depositará en el cátodo al cabo de 10 horas ? (P.A. Cd = 112.4)

Solución :

Peso equivalente del Cadmio = $112.4/2 = 56.2 \text{ g./equiv(g)}$

$$I = \frac{P}{E} = \frac{10 \text{ w}}{12 \text{ v}} , \quad \theta = 10 \times 3600 \text{ seg.},$$

$$Q = \frac{10}{12} \times 3.6 \times 10^4 = 3 \times 10^4 \text{ coul.}$$

$$\text{No. de equivalentes liberados : } \frac{3 \times 10^4}{F} = 0.31088 ,$$

$$\text{Masa depositada : } 0.31088 \times 56.2 = 17.47 \text{ g. Cd}$$

5.3. Electrogénesis.

5.3.1. Potencial de electrodo.

El trabajo eléctrico realizado por una reacción que produce un potencial eléctrico o fuerza electromotriz E y proporciona cierta cantidad de electricidad Q , es QE .

Por cada equivalente que reacciona, $Q = F$ y cuando son n los que reaccionan :

$$Q = nF$$

Luego, el trabajo eléctrico τ_e es :

$$\tau_e = nFE$$

en donde E se denomina potencial de electrodo.

Para cualquier proceso espontáneo que realice trabajo en los alrededores - (distinto del de expansión-compresión) :

$$\Delta G = - \tau$$

por lo tanto :

$$\Delta G = - nFE \quad \text{-----} \quad (5.1)$$

La ecuación (5.1) es la relación fundamental entre el potencial químico y el potencial de electrodo.

5.3.2. Equilibrio y Fuerza Electromotriz.

Considérese el siguiente equilibrio de reducción de un ión metálico M^{n+} , en condiciones reversibles :



En este equilibrio espontáneo, el cambio de energía libre de Gibbs se debe a la contribución intrínseca del propio electrodo y a un término de solución :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{M^0}}{a_{M^{n+}}} \quad \text{-----} \quad (2)$$

con : $\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ} \quad \text{-----} \quad (3)$

en donde E° se denomina potencial normal del electrodo (medido a 25 °C , 1 atm. y en una solución de actividad unitaria).

Sustituyendo (5.1) y (3) en (2) :

$$- nFE = - nFE^{\circ} + RT \ln \frac{a_{M^0}}{a_{M^{n+}}} ,$$

Puesto que $a_{M^0} = 1$ (los átomos metálicos no están en solución), al reorganizar la expresión anterior se obtiene la ecuación de Nernst :

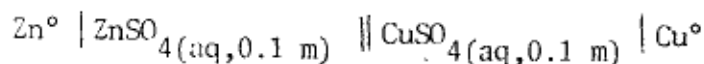
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad \text{-----} \quad (5.2)$$

Dada la imposibilidad de medir el potencial de electrodo E en forma absoluta, para conocer su magnitud se le compara con un potencial de valor conocido; la diferencia entre ambos potenciales se llama potencial de celda E_c :

$$E_c = E_{\text{red.}} - E_{\text{ox.}} \quad \text{-----} \quad (5.3)$$

Esta última ecuación lleva implícito que al compararse los potenciales de electrodo ya sea en forma galvánica (anolito y catolito distintos) o voltaica (electrolito común), uno de ellos efectúa reducción y el otro, conectado a la terminal negativa del medidor, se oxida.

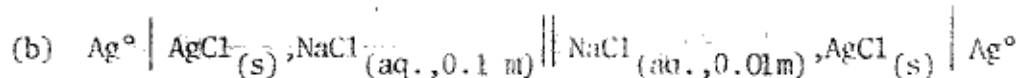
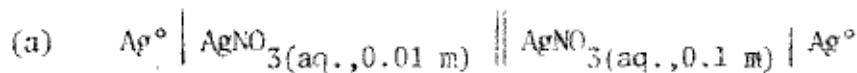
La notación de celdas aceptada internacionalmente ubica al electrodo de oxidación a la izquierda, indicándose la interfase metal-solución con una raya vertical y el contacto iónico o puente salino entre electrodos, si es que existe, con doble raya vertical. Así por ejemplo, la notación de la celda de Daniell en soluciones 0.1 m es :



En las mediciones de potencial de electrodo el patrón de referencia primario es el electrodo de hidrógeno (0.0 volts), pero su construcción lo hace impráctico, por lo cual se utilizan electrodos de referencia secundarios, de los cuales los más comúnmente utilizados son el de calomel saturado (0.2415 v.), el de plata-cloruro de plata (0.2225 v.) y el de cobre-sulfato de cobre (0.300 v.).

Como lo indica la ecuación de Nernst (ec. 5.2), surgen potenciales de celda con electrodos de la misma naturaleza química siempre y cuando exhiban actividades distintas. Así, se tienen celdas de diferente concentración y celdas de diferente temperatura.

Ejemplo : Calcúlese la f.e.m. a 298 K de las siguientes celdas de concentración :



Datos :

	m	γ_{\pm}
AgNO ₃	0.01	0.897
	0.1	0.734
NaCl	0.01	0.903
	0.1	0.778

Solución:

$$(a) \quad E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

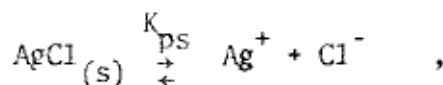
$$E_c = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$$

por lo tanto :

$$E_c = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{0.1 \times 0.734}{0.01 \times 0.897} \right)$$

$$E_c = 0.054 \text{ v.}$$

(b) En este caso, el efecto del ión común afecta el valor de a_{Ag^+} a través de K_{ps} :



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-], \quad a_{\text{Ag}^+} \cong [\text{Ag}^+]$$

por lo tanto :

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]}$$

Al sustituir en la ecuación de Nernst :

$$E_{\text{Ag,AgCl}} = \left[E^{\circ}_{\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{ps}} \right] - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} ,$$

y resolviendo para el potencial de celda :

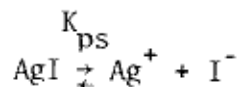
$$E_{\text{c}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}(\text{en NaCl } 0.1 \text{ m})}{a_{\text{Cl}^-}(\text{en NaCl } 0.01 \text{ m})} ,$$

$$E_{\text{c}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{0.1 \times 0.778}{0.01 \times 0.903} \right) = 0.055 \text{ v.}$$

Ejemplo : Calcúlese el potencial de un electrodo de plata en solución saturada de AgI a 25 °C ($K_{\text{ps}} = 1 \times 10^{-16}$). El potencial normal de la plata es de 0.8 v.

Solución:

En la saturación se establece el equilibrio siguiente :



en donde : $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1 \times 10^{-16}$

dado que :

$$[\text{Ag}^+] \ll 1 \Rightarrow \gamma = 1$$

por lo tanto : $a_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-8}$

Por último, sustituyendo en la ecuación de Nernst :

$$E_{\text{Ag}^+,\text{Ag}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+,\text{Ag}^{\circ}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} ,$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.8 + \frac{8.314 \times 298}{96,500} \ln (1 \times 10^{-8}) ,$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.327 \text{ v.}$$

En el equilibrio $\Delta G = 0$ y la constante de equilibrio K_a se relaciona con el potencial normal E° del modo siguiente :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= - RT \ln K_a = - nFE^\circ \quad , \\ E^\circ &= \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad , \\ K_a &= \text{EXP} \left[\frac{E^\circ (nF)}{RT} \right] \quad \text{-----} \quad (5.4) \end{aligned}$$

Una de las formas más exactas de determinar E° en forma experimental a partir de mediciones de f.e.m. con respecto a un electrodo de referencia en soluciones muy diluidas, es a través de la ley límite de Debye-Hückel.

De la ecuación (5.2), con $a = \gamma \cdot m$:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{nF} (\ln \gamma + \ln m) \quad , \\ E - \frac{RT}{nF} \ln m &= E^\circ + \frac{2.303 RT}{nF} \log \gamma \quad \text{-----} \quad (1) \end{aligned}$$

La ley límite de Debye-Hückel establece que para soluciones acuosas diluidas de electrolitos :

$$\log \gamma = - 0.5 \sqrt{m} \quad \text{-----} \quad (2)$$

Sustituyendo (2) en (1) :

$$\left(E - \frac{RT}{nF} \ln m \right) = - \frac{1.1515 RT}{nF} \sqrt{m} + E^\circ \quad \text{-----} \quad (5.5)$$

De modo que E° es la ordenada al origen de la recta de pendiente negativa obtenida al graficar $\left(E - \frac{RT}{nF} \ln m \right)$ en función de $m^{1/2}$.

5.3.3. Dependencia Térmica del Potencial de Electrodo.

Diferenciando la ec. (5.1) con respecto a la temperatura, a presión constante :

$$nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \Delta S \quad ,$$

$$\frac{\Delta S}{nF} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \text{-----} \quad (5.6)$$

en donde $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ se denomina "coeficiente térmico" del potencial de electrodo, con ΔS en J/grado.

Integrando entre límites la ec. (5.6) :

$$\int_{E_0}^E dE = \frac{\Delta S}{nF} \int_{T_0}^T dT$$

en rangos pequeños de temperatura, $\Delta S = \text{const.}$, por lo que :

$$E = E_{(25^\circ\text{C})} + \frac{\Delta S}{nF} (t - 25) \quad , \quad t : ^\circ\text{C}$$

Por último, al sustituir en la siguiente expresión para ΔH :

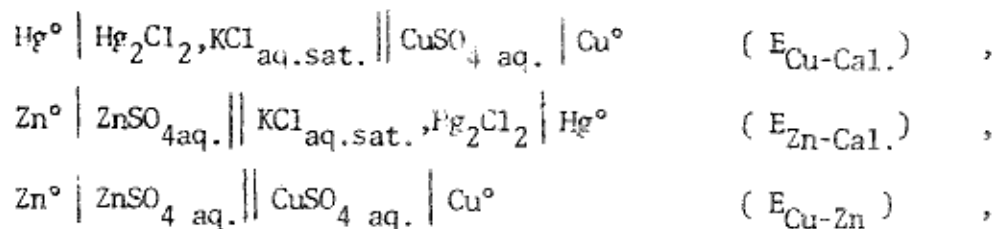
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

las ecuaciones (5.1) y (5.6), se obtiene :

$$\Delta H = - nFE + T \left[nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] \quad ,$$

$$\Delta H = - nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] \quad \text{-----} \quad (5.7)$$

Ejemplo : Se midieron los potenciales de celda (volts) para los sistemas siguientes :



a diferentes concentraciones y temperaturas, obteniéndose los siguientes resultados :

Experimentación a 20 °C :

m	$E_{\text{Cu-Cal}}$	$E_{\text{Zn-Cal}}$	$E_{\text{Cu-Zn}}$
0.0001	-	1.120	1.004
0.001	0.007	1.080	1.037
0.01	0.032	1.040	1.064
0.1	0.054	0.960	1.073

Experimentación con concentraciones 0.01 m de CuSO_4 y ZnSO_4 :

t (°C)	$E_{\text{Cu-Cal}}$	$E_{\text{Zn-Cal}}$
20	0.032	1.040
30	0.049	1.034
40	0.060	1.032
50	0.064	1.026
60	0.073	1.019
70	0.081	1.011

En la literatura se reportan los siguientes valores :

$$E_{\text{E.S.C.}} = 0.2415 \text{ v.} ,$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{\circ}} = 0.337 \text{ v.} ,$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^{\circ}} = - 0.763 \text{ v.} ;$$

m	γ_{CuSO_4}	γ_{ZnSO_4}
0.001	0.74	0.734
0.01	0.41	0.387
0.1	0.16	0.148

Calcular :

- E°_{Cu} , E°_{Zn} , en soluciones 0.01 m , utilizando los coeficientes de actividad disponibles.
- E°_{Cu} , E°_{Zn} , utilizando la ley límite de Debye-Hückel.

Compárense los resultados obtenidos en (a) y (b) con los valores reportados en la literatura.

- Constantes de equilibrio para los electrodos de Cu y Zn.
- Coefficiente térmico del potencial de ambos electrodos.
- ΔG° , ΔH° , ΔS° , para los procesos de óxido-reducción correspondientes.

Solución:

(a) De la información suministrada :

$$E_{\text{Cu}} - E_{\text{CaI}} = 0.032 \text{ v.} ,$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.032 + 0.2415 = 0.2735 \text{ v.} ,$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.01 \times 0.41 = 4.1 \times 10^{-3} ,$$

De la ecuación de Nernst :

$$E^{\circ}_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} ,$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}} = 0.2735 - \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96,500} \ln (4.1 \times 10^{-3})$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}} = 0.3429 \text{ v.}$$

$$\% \text{ error} = \frac{0.3429 - 0.337}{0.337} \times 100 = 1.7 \%$$

Similarmente, para el Zn :

$$E_{\text{CaI}} - E_{\text{Zn}} = 1.040 \text{ v.} ,$$

$$E_{\text{Zn}} = 0.2415 - 1.040 = -0.7985 \text{ v.} ,$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 0.01 \times 0.387 = 3.87 \times 10^{-3} ,$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} ,$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}} = -0.7985 - \frac{8.314 \times 293}{2 \times 96,500} \ln (3.87 \times 10^{-3}) ,$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}} = -0.7284 \text{ v.} ,$$

$$\% \text{ error} = \frac{-0.763 - (-0.7284)}{-0.763} \times 100 = 4.5 \%$$

(b)

Rearreglando los datos disponibles a 20 °C para sustituirlos en la ec. (5.5), se llega a los siguientes resultados :

m	$E_{\text{Cu-Cal}}$	E_{Cu}	$E - \frac{RT}{nF} \ln m$	\sqrt{m}
0.001	0.007	0.249	0.336	0.0316
0.01	0.032	0.274	0.332	0.1
0.1	0.054	0.295	0.324	0.3162

El potencial normal del electrodo de cobre es la ordenada al --- origen de la recta obtenida al graficar los datos de la cuarta - columna en función de los de la última :

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{\circ}} = 0.3367 \text{ v. } ,$$

$$\% \text{ error} = \frac{0.337 - 0.3367}{0.337} \times 100 = 0.09 \%$$

Similamente para el cinc :

m	$E_{\text{Zn-Cal}}$	E_{Zn}	$E - \frac{RT}{nF} \ln m$	\sqrt{m}
0.0001	1.12	- 0.878	- 0.762	0.01
0.001	1.08	- 0.838	- 0.751	0.0316
0.01	1.04	- 0.798	- 0.740	0.1
0.1	0.96	- 0.718	- 0.689	0.3162

De donde :

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^{\circ}} = - 0.762 \text{ v. } ,$$

$$\% \text{ error} = \frac{- 0.763 - (-0.762)}{-0.763} \times 100 = 0.13 \%$$

(c)

Sustituyendo en la ecuación (5.4) los resultados obtenidos en (b) se llega a :

$$K_{\text{Cu}} = \text{EXP} \left[\frac{0.3367 \times (2 \times 96500)}{8.314 \times 293} \right] = 3.85 \times 10^{11}$$

$$K_{\text{Zn}} = \text{EXP} \left[\frac{-0.762 \times (2 \times 96500)}{8.314 \times 293} \right] = 6.04 \times 10^{-27}$$

Estos resultados indican que el proceso de reducción ($\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{\circ}$) es muy espontáneo, pero el proceso de oxidación ($\text{Zn}^{\circ}, \text{Zn}^{2+}$) lo es aún más.

(d)

El potencial de electrodo y la temperatura se relacionan entre sí del modo siguiente :

$$E = aT^b \quad \text{--- (1)}$$

Linearizando esta expresión se conocen los valores numéricos de las constantes de ajuste a y b con la ordenada al origen y la pendiente de la recta obtenida al graficar $\ln E$ vs. $\ln T$:

$$\ln E = b \ln T + \ln a \quad \text{--- (2)}$$

Así, para el electrodo de cobre en solución 0.01 m CuSO_4 :

$t(^{\circ}\text{C})$	$E_{\text{Cu-CuI}}$	E_{Cu}	$T(^{\circ}\text{K})$	$\ln E$	$\ln T$
20	0.032	0.2735	293	- 1.2964	5.6802
30	0.049	0.2905	303	- 1.2361	5.7137
40	0.060	0.3015	313	- 1.1990	5.7462
50	0.064	0.3055	323	- 1.1858	5.7776
60	0.073	0.3145	333	- 1.1568	5.8081
70	0.081	0.3225	343	- 1.1316	5.8377

Al graficar los datos de la quinta columna en función de los de la última, se llega a los siguientes resultados :

pendiente = $b = 0.978$,
 ord. al origen = $\ln a = - 6.8405$; $a = \text{EXP} (- 6.8405)$
 $a = 1.07 \times 10^{-3}$

Luego :

$$E_{\text{Cu}} = 1.07 \times 10^{-3} T^{0.978}$$

de donde :

$$\left(\frac{\partial E_{\text{Cu}}}{\partial T} \right)_p = 1.04646 \times 10^{-3} T^{-0.022}$$

Similamente para el electrodo de cinc en solución 0.01 m ZnSO_4 y considerando por conveniencia a la oxidación como positiva :

t(°C)	$E_{\text{Zn-Cu}}$	E_{Zn}	T(°K)	ln E	ln T
20	1.040	0.7985	293	- 0.2250	5.6802
30	1.034	0.7925	303	- 0.2326	5.7137
40	1.032	0.7905	313	- 0.2351	5.7462
50	1.026	0.7845	323	- 0.2427	5.7776
60	1.019	0.7775	333	- 0.2517	5.8081
70	1.011	0.7695	343	- 0.2620	5.8377

De donde :

$$b = - 0.226 \text{ ,}$$

$$a = \text{EXP} (1.0597) = 2.8856$$

Por lo tanto :

$$E_{\text{Zn}} = 2.8856 T^{-0.226}$$

de donde :

$$\left(\frac{\partial E_{Zn}}{\partial T} \right)_P = - 0.6521 T^{-1.226}$$

(e)

Para el proceso de reducción (Cu^{2+}, Cu^0), de la ecuación (5.6) :

$$\Delta \underline{S}^{\circ}_{Cu} = nF \left(\frac{\partial E_{Cu}}{\partial T} \right)$$

$$\Delta \underline{S}^{\circ}_{Cu} = 2 \times 96500 \times [1.04646 \times 10^{-3} \times 298^{-0.022}]$$

$$\Delta \underline{S}^{\circ}_{Cu} = 178.2 \frac{J}{\text{gmol} \cdot \text{gdo}}$$

De la ecuación (5.7) :

$$\Delta \underline{H}^{\circ}_{Cu} = - nF [E^{\circ}_{Cu} - T \left(\frac{\partial E_{Cu}}{\partial T} \right)_P] ,$$

$$\Delta \underline{H}^{\circ}_{Cu} = - 2 \times 96500 [0.3367 - 298 \times 1.046 \times 10^{-3} \times 298^{-0.022}]$$

$$\Delta \underline{H}^{\circ}_{Cu} = - 11,887 \frac{J}{\text{gmol}}$$

Por último, de la definición del cambio de energía libre de Gibbs para procesos isotérmicos :

$$\Delta \underline{G}^{\circ}_{Cu} = (\Delta \underline{H}^{\circ} - T \Delta \underline{S}^{\circ})_{Cu} = (- 11,887 - 298 \times 178.2)$$

$$\Delta \underline{G}^{\circ}_{Cu} = - 64,990 \frac{J}{\text{gmol}} = - nFE^{\circ}$$

Para el proceso de oxidación (Zn°, Zn^{2+}), considerando la conven-
ción de oxidación positiva :

$$\Delta \underline{S}^{\circ}_{Zn} = nF \left(\frac{\partial E_{Zn}}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta \underline{S}^{\circ}_{Zn} = 2 \times 96500 [- 0.6521 (298)^{-1.226}]$$

$$\Delta \underline{S}^{\circ}_{Zn} = - 116.54 \frac{J}{\text{gmol gdo.}} \quad ;$$

$$\Delta \underline{G}^{\circ} = - nFE^{\circ}_{Zn} \quad ,$$

$$\Delta \underline{G}^{\circ} = - 2 \times 96500 \times 0.762 = - 147,066 \frac{J}{\text{gmol}} \quad ;$$

$$\Delta \underline{H}^{\circ} = \Delta \underline{G}^{\circ} + T\Delta \underline{S}^{\circ}$$

$$\Delta \underline{H}^{\circ} = - 147,066 + 298 \times (- 116.54)$$

$$\Delta \underline{H}^{\circ} = - 181,795 \frac{J}{\text{gmol}}$$