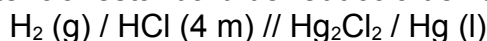




Prova pràctica: segona part

Escolliu 4 problemes d'entre els 5 següents:

2. A 25 °C el coeficient d'activitat iònica mitja d'una dissolució aquosa 4 m d'àcid clorhídric és 1,762 i la pressió parcial del clorur d'hidrogen en el vapor en equilibri amb la dissolució és  $0,2395 \cdot 10^{-4}$  atm. Si el potencial estàndard de reducció de l'electrode:



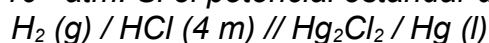
val 0,268 V a 25 °C, calcular l'energia estàndard de formació del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  a aquesta temperatura.

Dades: Constant dels gasos:  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Constant de Faraday:  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

Energia estàndard de formació del HCl (g):  $\Delta G_f^\circ = -92299 \text{ J mol}^{-1}$ .

2. A 25 °C el coeficiente de actividad iónica media de una disolución acuosa 4 m de ácido clorhídrico es 1,762 y la presión parcial del cloruro de hidrógeno en el vapor en equilibrio con la disolución es  $0,2395 \cdot 10^{-4}$  atm. Si el potencial estándar de reducción del electrodo:



vale 0,268 V a 25 °C, calcular la energía estándar de formación del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  a esta temperatura.

Datos: Constante de los gases:  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante de Faraday:  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

Energía estándar de formación del HCl (g):  $\Delta G_f^\circ = -92299 \text{ J mol}^{-1}$ .

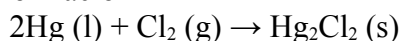
Enunciado dice "electrodo" pero debería decir "pila"

Referencias:

Resuelto por sleepylavoisier en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4253&p=18907#p18904>

En 1995-Galicia-Q3 también aparece actividad iónica media.

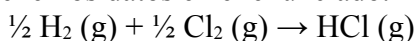
Planteamos la reacción de formación de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  que es sobre la que se nos pide la energía de formación



Tenemos que asociarlo a K y a datos de enunciado, donde aparecen actividades; consideramos válido aproximar las de sólidos y líquidos a la unidad y la fugacidad de los gases a su presión parcial.

$$\Delta G_f(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = -RT \ln(K) = -RT \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 f_{\text{Cl}_2(\text{g})}}\right) = -RT \ln\left(\frac{1}{P_{\text{Cl}_2}}\right) = RT \ln(P_{\text{Cl}_2})$$

Para obtener la presión parcial de  $\text{Cl}_2$  que no es dato, planteamos la formación del HCl de la que tenemos datos en el enunciado.



$$\Delta G_f(\text{HCl}) = -RT \ln(K) = -RT \cdot \ln\left(\frac{f_{\text{HCl}(\text{g})}}{f_{\text{H}_2(\text{g})}^{\frac{1}{2}} f_{\text{Cl}_2(\text{g})}^{\frac{1}{2}}}\right) = -RT \ln\left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}}\right)$$

$$\Delta G_f(\text{HCl}) = -RT \ln(P_{\text{HCl}}) + \frac{RT}{2} \ln(P_{\text{H}_2}) + \frac{RT}{2} \ln(P_{\text{Cl}_2})$$

Combinando con la expresión anterior

$$\Delta G_f(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2\Delta G_f(\text{HCl}) + 2RT \ln(P_{\text{HCl}}) - RT \ln(P_{\text{H}_2})$$

En la expresión tenemos como incógnita la presión parcial de  $\text{H}_2$  que no es dato, pero podemos obtener si planteamos la pila del enunciado.



Oxidación, ánodo:  $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}^+ (\text{ac}) + 1\text{e}^-$

Reducción, cátodo:  $\text{Hg}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} (\text{l})$

Reacción global:  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \rightarrow 2\text{HCl} (\text{ac}) + 2\text{Hg} (\text{l})$

Utilizando la ecuación de Nernst utilizando actividades

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{HCl}}^2 \cdot a_{\text{Hg}}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \cdot f_{\text{H}_2}} \right)$$

Para HCl no podemos aproximar actividades: la actividad se define como  $a = \gamma m$ , siendo  $\gamma$  el coeficiente de actividad y  $m$  la molalidad.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{(\gamma_{\text{H}^+(\text{ac})} m \cdot \gamma_{\text{Cl}^-(\text{ac})} m)^2 \cdot 1^2}{1 \cdot P_{\text{H}_2}} \right)$$

Definiendo coeficiente de actividad iónica medio como  $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{\text{H}^+(\text{ac})} \gamma_{\text{Cl}^-(\text{ac})}$  y teniendo en cuenta que en equilibrio el potencial de la pila es 0.

$$0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (\gamma_{\pm}^4 m^4) + \frac{RT}{nF} \ln (P_{\text{H}_2})$$

$$RT \ln (P_{\text{H}_2}) = -nF E^0 + 4 RT \ln (\gamma_{\pm} m)$$

Operando y combinando con expresiones anteriores

$$\Delta G_f (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2 \Delta G_f (\text{HCl}) + 2 RT \ln (P_{\text{HCl}}) + nF E^0 - 4 RT \ln (\gamma_{\pm} m)$$

Sustituyendo datos y expresando resultado con 3 cifras significativas

$$\begin{aligned} \Delta G_f (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) &= 2 \cdot (-92299) + 2 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln (0,2395 \cdot 10^{-4}) \\ &\quad + 2 \cdot 96500 \cdot 0,268 - 4 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln (1,762 \cdot 4) \\ \Delta G_f (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) &= -205 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Validamos el resultado

<http://www.conradnaleyway.net/ThermoData.PDF>  $\Delta G_f^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = -210,745 \text{ kJ/mol}$

Thermodynamics; N.A. Gokcen, R.G. Reddy

<https://books.google.es/books?id=WQ7yBwAAQBAJ&pg=PA283&lpg=PA283> -210,330 J mol<sup>-1</sup> (la , es el separador de millares)