



QUÍMICA

2. La f.e.m. de la pila $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (0,05 \text{ M}) || \text{AgCl}_{(s)} | \text{Ag}$ es 1,015 V a 298 K, siendo el polo positivo el electrodo de plata y presentando un coeficiente de temperatura de su f.e.m. de $-0,000492 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$. Formúlese la ecuación de la reacción cuando la pila funciona descargándose y calcúlense las variaciones que acompañan a esta reacción de: (a) energía libre, (b) entalpía, y (c) entropía.

Enunciado indica “energía libre” pero según IUPAC se debe nombrar como energía de Gibbs
<http://goldbook.iupac.org/G02629.html>

Comentario: Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

(se cita en apuntes química 2º Bachillerato FiQuiPedia, es un comentario tomado de la Universidad de Sevilla, que en

http://estudiantes.us.es/descargas/Formulacion_y_Nomenclatura.pdf indica “Este error es muy frecuente y puede llevar a la pérdida de hasta 0’5 (sic) puntos en el examen”

El tema de variación de potencial con temperatura se cita en Galicia 2003 Q3 con esta referencia Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, Steven G. Bratsch, 1988 <http://www.nist.gov/srd/upload/jpcrd355.pdf>

“temperature dependence of E^0 is approximately linear between 273.15 and 373.15 K, and have extended Latimer’s work over the normal temperature range of liquid water by tabulating temperature coefficients of standard electrode potentials dE^0/dT ”

$$E_T^0 = E_{298}^0 + (T - 298.15) \cdot \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_{298} \quad “$$

- Principios de Química; Loren G. Hepler

<https://books.google.es/books?id=VbTd7jV8Fo0C&pg=PA359>

Se citan $-\Delta S^0 = -nF \frac{d\varepsilon^0}{dT}$ (16.57),

$$\Delta H^0 = nF \left(T \frac{d\varepsilon^0}{dT} - \varepsilon^0 \right) \quad (16.59) \text{ Ecuación de Gibbs-Helmholtz}$$

Planteamos las semirreacciones, teniendo en cuenta que la notación de la pila es ánodo|cátodo y || indica un puente salino, sabemos que el Zn se oxida y Ag se reduce. Además se indica que el polo positivo es el electrodo de plata, y en una pila el cátodo, que es donde se produce la reducción, es el polo positivo.

Oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Reducción: $\text{AgCl} + 1e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Globalmente, multiplicando por 2 la reacción del cátodo, se intercambian $2e^-$:

$\text{Zn}(s) + 2\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$

a) En una pila $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96485 \cdot 1,015 = -195864,55 \text{ J/mol} = -1,96 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$
(Utilizamos 3 cifras significativas)

No se proporciona el dato de F, utilizamos $F = 96485 \text{ C}$, cómo obtener el valor se comenta en 2001 Valencia Q1.

b) Lo resolvemos de dos maneras

A. Sin usar la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = -RT \ln K \Rightarrow K_{298} = e^{\frac{nFE}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 \cdot 1,015}{8,314 \cdot 298}} = 2,15 \cdot 10^{34}$$



No se proporciona el valor de R , utilizamos $8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

Para calcular entalpía, podemos utilizar la ecuación de Van't Hoff si conocemos la constante de equilibrio a diferentes temperaturas, con lo que al ser K_c obtenemos ΔU , y al no haber gases ni variación de volumen podemos asumir $\Delta U = \Delta H$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Necesitamos conocer el valor de K_p a otra temperatura, y para eso podemos calcular el potencial a otra temperatura, y con él otro valor de variación de energía de Gibbs y otra constante.

Asumimos que la variación dada es de E° , no de E , por lo que calculamos E°

Como una de las concentraciones no es 1 M, utilizando la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [Zn^{2+}][Cl^-]^2$$

Donde la concentración de Cl^- es en la semicelda del cátodo, que asumimos 1 M

$$\text{Como la temperatura son } 298 \text{ K} \quad E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log [Zn^{2+}][Cl^-]^2$$

(No se proporcionan valores R y F , el valor $0,05916$ se comenta en Cataluña 1994 B5)

$$\text{Sustituyendo } 1,015 = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \log 0,05 \Rightarrow E^\circ = 0,9765 \text{ V}$$

$$\text{Calculamos a } 100^\circ\text{C}, 373 \text{ K, con lo que } E_{373}^\circ = E_{298}^\circ + (373 - 298)(-0,000492) = 0,9396 \text{ V}$$

El nuevo potencial será, manteniendo las concentraciones

$$E_{373} = 0,9396 - \frac{8,314 \cdot 373}{2 \cdot 96485} \ln 0,05 = 0,9877 \text{ V}$$

$$K_{373} = e^{\frac{nFE}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 \cdot 0,9877}{8,314 \cdot 383}} = 4,92 \cdot 10^{26}$$

Sustituyendo

$$\ln \frac{2,15 \cdot 10^{34}}{4,92 \cdot 10^{26}} = \frac{-\Delta H^\circ}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = -216775 \text{ J/mol} = -2,17 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

B. Utilizando la ecuación de Gibbs-Helmholtz $\Delta H^\circ = nF \left(T \frac{d\varepsilon^\circ}{dT} - \varepsilon^\circ \right)$ y sustituyendo

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot 96485 \cdot (298 \cdot (-0,000492) - 0,9765) = -2,17 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

c) Lo resolvemos de dos maneras:

A. Usando definición de variación de energía de Gibbs en función variación entropía.

Si utilizamos ΔG° y ΔH°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-2,17 \cdot 10^5 - (-2 \cdot 96485 \cdot 0,9765)}{298} = -95,9 \text{ J/K}$$

B. Usando ecuación que aparece en referencias

$$\Delta S^\circ = nF \frac{d\varepsilon^\circ}{dT} = 2 \cdot 96485 \cdot (-0,000492) = -94,9 \text{ J/K}$$

Realmente las condiciones son distintas, por lo que el potencial es distinto a E° , la energía de Gibbs también, y la variación de entropía también, y enunciado pide las variaciones que acompañan a esta reacción

Asumimos la variación de entalpía constante con la temperatura

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-2,17 \cdot 10^5 - (-2 \cdot 96485 \cdot 1,015)}{298} = -70,9 \text{ kJ/K}$$