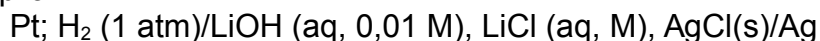




Q3. Con la intención de determinar el producto iónico del agua, ciertos investigadores construyeron la pila :



y midieron su potencial a distintas concentraciones de LiCl. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

[LiCl]/M	1,00·10 ⁽⁻³⁾	3,00·10 ⁽⁻³⁾	5,00·10 ⁽⁻³⁾	7,00·10 ⁽⁻³⁾	0,0100
Epila/V	1,113	1,084	1,071	1,063	1,054

En un descuido se olvidaron de anotar la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento y además desconocen el valor de la constante de Faraday. Se sabe, sin embargo, que el potencial normal el electrodo plata/cloruro de plata es 0,2225 V y el del hidrógeno 0,000 V.

Como las disoluciones son perfectamente diluidas, se puede aceptar que se comportan idealmente. Determinar el producto iónico del agua a dicha temperatura.

Referencias:

Comentado y resuelto por quimiquilla, sleepylavoisier, Opositora, Basileia en

<http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018&p=18705#p18550>

<http://www.uib.cat/facultat/ciencies/prof/juan.frau/qfl/problemas/ptema16b.pdf> Problema 3
(enunciado similar, sí indica dato de temperatura)

Electrolyte Solutions: Second Revised Edition; R. A. Robinson, R. H. Stokes; 1959

<https://books.google.es/books?id=6ZVkqm-J9GkC&pg=PA363#v=onepage&q&f=false>

The Dissociation of Water in Lithium Chloride Solutions, Herbert S. Harned, Harry R. Copson, J. Am. Chem. Soc., 1933. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01333a003?journalCode=jacsat>

E.m.f. studies of electrolytic dissociation. Part 7.—Some alkali and alkaline earth metal hydroxides in water; F. G. R. Gimpllett and C. B. Monk; *Trans. Faraday Soc.*, 1954

<http://pubs.rsc.org/En/content/articlelanding/1954/tf/tf9545000965#!divAbstract>

“Although de alkali metal hydroxides are generally regarded as completely strong electrolytes, there are indications that the first two members do not fully dissociated in aqueous solution... LiOH has a dissociation constant K of about 0,5”

<http://www.nist.gov/srd/upload/jpcrd355.pdf> *Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K*, Steven G. Bratsch, 1988

“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 ”

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

La notación de pila es “ánodo/disolución//disolución/cátodo”, donde // indica puente salino, que no existe en este caso, y / una interfaz, luego tenemos:

-Ánodo: Pt; H₂ (1 atm)/LiOH (aq, 0,01 M), LiCl (aq, M), AgCl(s)

-Cátodo: LiOH (aq, 0,01 M), LiCl (aq, M), AgCl(s)/Ag

Tenemos una única disolución común a ánodo y cátodo donde hay disuelto LiOH y LiCl (muy solubles https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table#L unos 12,7 g/100 g H₂O y 69,2 g/100 g H₂O a 0 °C respectivamente): al ser AgCl una sal muy poco soluble, disolver estas sales va a variar la solubilidad del AgCl(s) y la concentración de Ag⁺ que hay en la disolución, ya que LiCl va a producir efecto ion común con AgCl, y LiOH va a producir efecto ion común con LiCl.

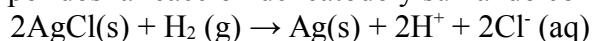
Planteamos las semirreacciones en la pila:



Cátodo, Semirreacción reducción: $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
Globalmente: $\text{AgCl}(\text{s}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Ánodo, Semirreacción oxidación: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Multiplicando por dos la reacción del cátodo y sumando con el ánodo, la reacción global es



Enunciado no indica la temperatura, pero sí indica que se saben “el potencial normal”, y eso a priori usando concentraciones 1 M en principio nos permite afirmar

$$E^\circ_{\text{ánodo}}(35^\circ\text{C}) = E^\circ(25^\circ\text{C}) - RT/nF \ln(1) = 0,2225 - 0 = 0,2225 \text{ V}$$

Para el electrodo de hidrógeno el potencial normal se fija a cero a cualquier temperatura, pero en la expresión anterior nos lleva a que el $E^\circ_{\text{ánodo}}(35^\circ\text{C}) = E^\circ(25^\circ\text{C})$, absurdo ya que igualaría los potenciales normales a cualquier temperatura solamente porque las concentraciones sean normales, cuando sabemos que hay una dependencia E° con la temperatura. El E° que se usa en la ecuación de Nernst está indisolublemente ligada a la T a la que realizamos el experimento.

El tema es que la variación con T es mínima (ver en referencia que valores típicos es de mV por K), así que asumimos que la temperatura es muy próxima a 25 °C y el valor de 0,2225 V no varía.

Como se nos da una tabla de valores, el objetivo debe ser realizar un ajuste por mínimos cuadrados, en los que una variable sea E, y otra variable sea la concentración de LiCl.

Utilizando la ecuación de Nernst, con $n=2$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln([\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln([\text{H}^+]) - \frac{RT}{F} \ln([\text{Cl}^-])$$

Como tenemos $[\text{H}^+]$ usamos la definición del producto iónico del agua para que nos aparezca k_w que

es lo que buscamos $k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{k_w}{[\text{OH}^-]}$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{k_w}{[\text{OH}^-]}\right) - \frac{RT}{F} \ln([\text{Cl}^-])$$

Vemos que tenemos una recta $y=a+bx$, donde $y=E$

$$a = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{k_w}{[\text{OH}^-]}\right)$$

$$b = \frac{-RT}{F}$$

$x = \ln([\text{Cl}^-])$

Tenemos que relacionar $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{OH}^-]$ con los datos del enunciado.

En la disolución coexisten una serie de equilibrios:

1. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$
2. $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
3. $\text{LiOH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
4. $\text{LiCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

El primero tiene una constante k_w que queremos averiguar (podemos orientarnos a priori sabiendo es del orden de 10^{-14}), la segunda k_2 muy pequeña (del orden 10^{-10}), la tercera y la cuartas muy elevadas al ser sales muy solubles.

Por lo tanto la concentración de OH^- y de Cl^- viene dada básicamente por la cantidad de LiOH y de LiCl despreciando la contribución del producto iónico del agua y del producto de solubilidad del AgCl, por lo que $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$, y $[\text{Cl}^-] = \text{M}$ (el valor de la tabla).



Conociendo los valores de x e y (que están asociados a los datos de la tabla del enunciado) podemos realizar un ajuste por mínimos cuadrados y obtener los valores de a y b.

<https://www.wolframalpha.com/input/?i=linear+fit%28log%281e-3%29,1.113%29,%28log%283e-3%29,1.084%29,%28log%285e-3%29,1.071%29,%28log%287e-3%29,1.063%29,%28log%280.01%29,1.054%29> (nota: en WolframAlpha “log” indica por defecto en base e)

Obtenemos para $y=a+bx$, $a=0,93566$, $b=-0,0256216$, con $R^2=0,999664$, luego es un buen ajuste lineal.

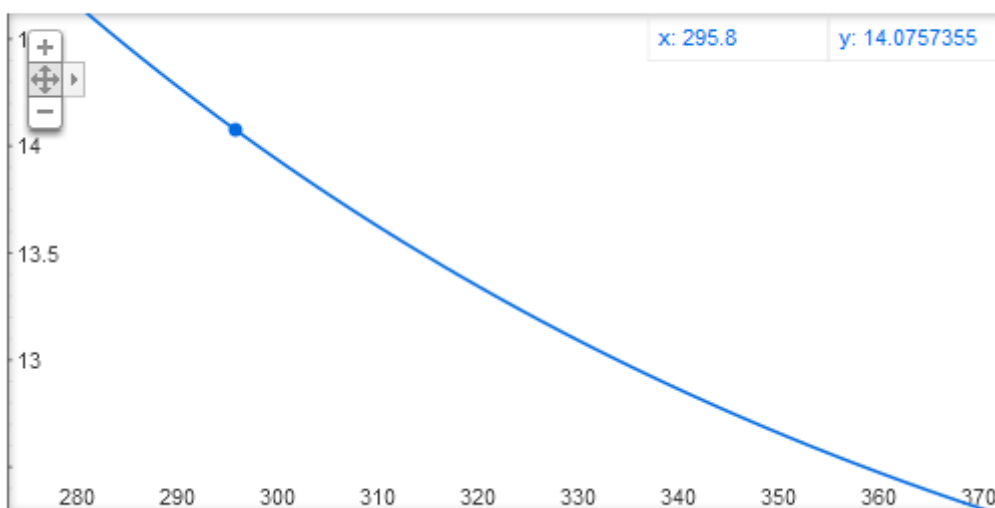
$$0,93566 = 0,2225 - 0,0256216 \cdot \ln\left(\frac{k_w}{0,01}\right) \Rightarrow \frac{k_w}{0,01} = e^{\frac{0,93566 - 0,2225}{-0,0256216}} \Rightarrow k_w = 8,16 \cdot 10^{-15} = 10^{-14,0883}$$

Podemos dudar si el resultado es correcto; utilizando la fórmula que aparece en Electrolyte Solutions: Second Revised Edition; R. A. Robinson, R. H. Stokes; 1959, viendo entre qué valores varía k_w entre 0 °C y 100 °C.

Además de wolframalpha, lo representa google

https://www.google.es/search?q=plot+4471.33/x-6.0846%2B0.017053*x+from+273+to+373

Gráfico de $4471.33/x - 6.0846 + 0.017053 \cdot x$



Vemos que el valor de 10^{-14} es para 298°, y que varía entre $10^{-14,9494}$ para 0 °C y $10^{-12,2636}$ para 100 °C

http://www.wolframalpha.com/input/?i=4471.33%2Fx-6.0846%2B0.017053*x+for+x%3D273

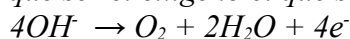
http://www.wolframalpha.com/input/?i=4471.33%2Fx-6.0846%2B0.017053*x+for+x%3D373

Podemos comprobar a qué temperatura se realizó el experimento

http://www.wolframalpha.com/input/?i=solve+14.0883%3D+4471.33%2Fx-6.0846%2B0.017053*x

Y obtenemos 295,43 K \approx 22,43 °C, lo que es razonable

Podría surgir la duda, de que al tener LiOH no proceda el ajuste anterior donde aparecen H^+ , pero eso no indica que la reacción se produzca en medio ácido, simplemente que se producen protones. Si planteamos que en medio es básico en el ánodo interviene OH^- , para plantear una oxidación no puede intervenir el hidrógeno, que ya tiene estado de oxidación +1 que es el más alto, y tendría que ser el oxígeno el que se oxidase de estado -2 a 0, liberándose O_2 que no se cita en la pila.

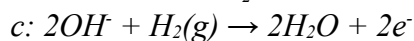
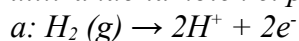


Se descarta porque no es consistente con la notación de pila y porque no tenemos datos sobre potencial de reducción $E^\circ(O_2/OH^-)$

Sí que se puede plantear el ánodo, sumando $2OH^-$ en cada lado como $2OH^- + H_2(g) \rightarrow 2H_2O + 2e^-$



Pero esa reacción variaría de potencial, ya que no solamente estamos sumando OH-, estamos utilizando también el producto iónico del agua



$$c = 2b - a$$

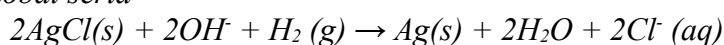
La reacción b tiene como constante $k_w = [H^+][OH^-]$,

$$\Delta G = -nFE = -RT \ln(K) \Rightarrow E = \frac{RT}{nF} \ln k_w$$

Sustituyendo

$$E(c) = 2E(b) - E(a) = 2 \cdot \frac{RT}{2F} \ln(k_w) - 0$$

La reacción global sería



Si realizamos el desarrollo de manera similar

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[Cl^-]^2}{[OH^-]^2}\right) = 0,2225 - \frac{RT}{F} \ln(k_w) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{[OH^-]}\right) - \frac{RT}{F} \ln([Cl^-])$$

Y llegamos a la misma expresión que con el desarrollo anterior

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{k_w}{[OH^-]}\right) - \frac{RT}{F} \ln([Cl^-])$$