

FISICOQUIMICA

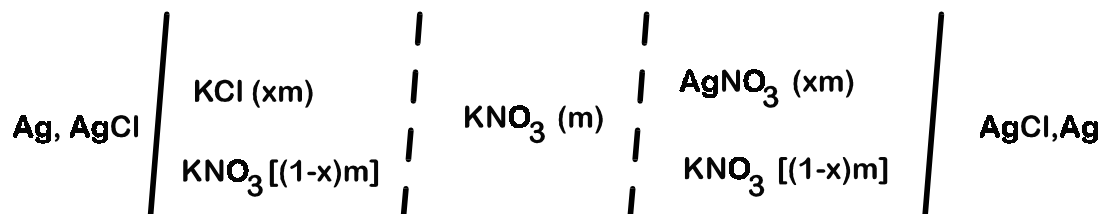
Guía de Trabajos Prácticos

Kps del AgCl

1. CONCEPTOS TEORICOS

Hay dos tipos de juntas líquidas que se encuentran comúnmente en estudios electroquímicos: “**homoiónicas**”, formadas por yuxtaposición de soluciones que difieren solamente en la concentración de sus iones; y “**heteroiónicas**”, que involucran diferentes especies iónicas. Los potenciales de las juntas “**heteroiónicas**” no están sujetos a una definición termodinámica simple, lo cual lleva a la necesidad de su eliminación en tales cálculos. Esta eliminación se ha intentado por métodos matemáticos y físicos, pero siempre involucra alguna hipótesis extra-termodinámica.

El método descrito en este trabajo práctico involucra el estudio de celdas que contienen soluciones de concentración variable de iones distintos, lo cual da lugar a potenciales de junta líquida, pero mantenidos a fuerza iónica constante por la presencia de un electrolito adicional que no toma parte en las reacciones de los electrodos. La extrapolación a concentración tendiendo a cero de los iones distintos elimina los potenciales de junta líquida. El efecto del electrolito inerte se puede eliminar por la subsiguiente extrapolación a fuerza iónica tendiendo a cero. Este método se aplicará para determinar el valor de **K_p**, del **AgCl**, para lo cual se construirá la siguiente pila:



La **concentración iónica total** en cada solución es **m**, pero una fracción, **x**, de ésta se compone de **Cl⁻**, en el compartimiento de la izquierda, y **Ag⁺**, en el compartimiento de la derecha.

La expresión de la **FEM** será:

$$E = \pm E_j + \frac{RT}{\eta F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+(s+xm)}^{o'}}{a_{\text{Ag}^+(s)}^{o'}} \quad (1)$$

donde **E_j** es la suma de todos los potenciales de junta líquida (desconocidos).

El producto de solubilidad:

$$K_{p_s} = a_{\text{Ag}^+}^{o'} a_{\text{Cl}^-}^{o'} \quad (2)$$

se puede utilizar para eliminar la concentración de la **Ag⁺** en el compartimiento de la izquierda, dando lugar a:

$$E - k \log a_{\text{Ag}^+(s+xm)}^{0'} a_{\text{Cl}^-(s+xm)}^{0'} = -k \log Kp_s \pm E_j \quad (3)$$

donde $k = 1.9844 \cdot 10^{-4} T$.

Introduciendo los coeficientes de actividad, la (3) quedará:

$$E - 2k \log(s+xm) = -k \log Kp_s + 2k \log \gamma_{\pm(s+xm)}^{0'} \pm E_j \quad (4)$$

Como se trabajará en condiciones tales que: m y $xm \gg s$, la ecuación (4) se reduce a:

$$E - 2k \log(xm) = -k \log Kp_s + 2k \log \gamma_{\pm(m)}^{0'} \pm E_j \quad (5)$$

Los últimos dos términos de esta ecuación no pueden ser definidos independientemente sólo por la termodinámica, lo cual constituye la principal limitación para el uso de celdas con juntas líquidas **heteroiónicas**.

Del examen de la ecuación (5), se muestra que si m se mantiene constante mientras se varía x , la extrapolación a $x \rightarrow 0$ debería dar:

$$\left[E - 2k \log(xm) \right]_{x \rightarrow 0} = -k \log Kp_s + \left[2k \log \gamma_{\pm(m)}^{0'} \right]_{x \rightarrow 0} \quad (6)$$

dado que $E_j = 0$; ya que el único electrolito presente sería KNO_3 .

Con el fin de permitir una representación gráfica más compacta de los resultados experimentales, se agrega el término $2kA\sqrt{m}$ a ambos lados de la ecuación (6):

$$\left[E - 2k \log(xm) + 2kA\sqrt{m} \right]_{x \rightarrow 0} = -k \log Kp_s + \left[2k \log \gamma_{\pm(m)}^{0'} + 2kA\sqrt{m} \right]_{x \rightarrow 0} \quad (7)$$

donde A es la **constante de Debye-Hückel** a la temperatura de la experiencia.

Al término de la izquierda de la ecuación (7) se lo denominará $\Phi_{x \rightarrow 0}$.

Experimentalmente se lo obtiene calculando para cada punto de una experiencia a $m = \text{cte}$ el valor de Φ correspondiente, graficándolo en función de x y extrapolando.

Si posteriormente se grafican los valores obtenidos de $\Phi_{x \rightarrow 0}$ para cada m y se extrapola a $m \rightarrow 0$, la ecuación (7) queda:

$$\Phi_{\substack{x \rightarrow 0 \\ m \rightarrow 0}} = -k \log Kp_s \quad (8)$$

2. TECNICA OPERATORIA

La pila se construirá con dos vasos de precipitados de 250 ml.

En uno de ellos se colocarán 100 ml de KCl de molalidad m_1 y 100 ml de $\text{NO}_3\text{K } m_1$.

En otro vaso se tendrá 100 ml de $\text{AgNO}_3 m_1$ y 100 ml de $\text{KNO}_3 m_1$.

Los electrodos son de Ag recubiertos electrolíticamente por una capa de AgCl . El circuito se cerrará por medio de un tubo de vidrio curvo, lleno con solución de $\text{KNO}_3 m_1$.

Para hacer variar x se procederá de la siguiente manera:

- 1) Al mezclar 100 ml de $\text{KCl } m_1$ con 100 ml de $\text{KNO}_3 m_1$ se obtienen 200 ml de solución con una concentración xm_1 de KCl y KNO_3 donde $x = 0.5$.
- 2) Se extraen 100 ml de esta solución y se agregan 100 ml de $\text{KNO}_3 m_1$, obteniéndose 200 ml de una solución xm_1 en KCl y $(1-x)m_1$ en KNO_3 , donde $x = 0.25$.
- 3) Se repite esta operación dos veces más, de tal manera de obtener 200 ml de una solución donde $x = 0.125$ y luego 200 ml de una solución donde $x = 0.0625$.
- 4) Los pasos 1 a 3 se repiten para la solución de AgNO_3 y KNO_3 .
- 5) Por medio de un potenciómetro o un tester se determina la FEM para cada valor de x , y haciendo uso de la ecuación (7) se calculan los distintos valores de $\Phi_{x \rightarrow 0}$ a $m = m_1$.
- 6) Los pasos 1 a 5 se repiten para tres concentraciones más: m_2 , m_3 y m_4 , obtenidas por diluciones sucesivas de las soluciones originales ($m_1 = 0.05$, $m_2 = 0.025$, $m_3 = 0.0125$ y $m_4 = 0.00625$).
- 7) Con los cuatro valores de $\Phi_{x \rightarrow 0}$ a $m = m_1$, m_2 , m_3 y m_4 se obtiene la gráfica de:

$$\Phi_{\substack{x \rightarrow 0 \\ m \rightarrow 0}} = -k \log Kp_s$$

CUESTIONARIO

1. ¿Por qué se elimina el potencial de contacto líquido cuando se hace tender x a cero?
2. El coeficiente de actividad γ_{\pm}^0 , ¿es función de x ? Justifique la respuesta.
3. Describa el principio de funcionamiento de un circuito potenciométrico.

BIBLIOGRAFÍA

- Harned y Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions".
- Benton Brooks Owen, *Journal American Chemical Soc.* **60**, 2229 (1938).

Marzo, 2002