

# FISICOQUIMICA

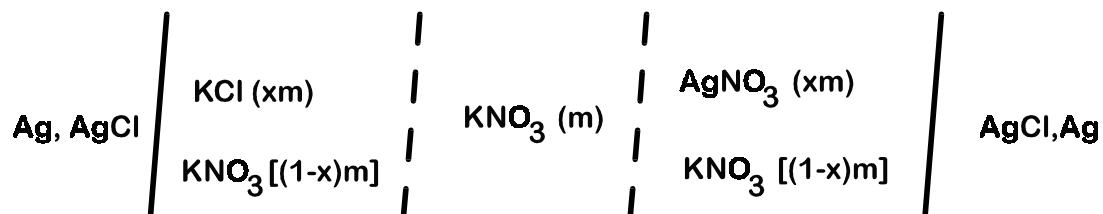
## *Guía de Trabajos Prácticos*

### **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<sub>p</sub>**, 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<sup>-</sup>**, en el compartimiento de la izquierda, y **Ag<sup>+</sup>**, 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<sub>j</sub>** 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<sup>+</sup>** 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  $\text{KNO}_3$ .

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  $\Phi$  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. TÉCNICA OPERATORIA

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

En uno de ellos se colocarán 100 ml de  $\text{KCl}$  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  $\text{Ag}$  recubiertos electrolíticamente por una capa de  $\text{AgCl}$ . 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  $\text{KCl}$  y  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KCl}$  y  $(1-x)m_1$  en  $\text{KNO}_3$ , 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  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ .
- 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  $\gamma_{\pm}^0$ , ¿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**