

Capítulo

13

**Equilibrio
electroquímico**

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

- 13.6 Solución:** La energía libre de Gibbs, incluyendo el trabajo eléctrico asociado a los diferentes potenciales eléctricos de cada una de las fases, viene dada, haciendo uso de la transformación de Legendre, por $G' = G + \sum z_i F \phi_i n_i$ y sustituyendo la expresión de G a T y P constantes, $G = \sum \mu_i n_i$, tenemos $G' = \sum (\mu_i + z_i F \phi_i) n_i = \sum \bar{\mu}_i n_i$, donde hemos llamado $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i$, potencial electroquímico. La forma diferencial de la energía libre de Gibbs que incluye el trabajo eléctrico viene dada por

$$dG' = dG + \sum z_i F \phi_i dn_i + \sum z_i F n_i d\phi_i \quad (13.1)$$

Como la forma diferencial de G es

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

sustituyendo en la anterior nos da

$$dG' = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \sum z_i F \phi_i dn_i + \sum z_i F n_i d\phi_i$$

de donde tenemos

$$\begin{aligned} dG' &= -SdT + VdP + \sum (\mu_i + z_i F \phi_i) dn_i + \sum z_i F n_i d\phi_i \\ &= -SdT + VdP + \sum \bar{\mu}_i dn_i + \sum z_i F n_i d\phi_i \end{aligned} \quad (13.2)$$

Con esta definición de energía de Gibbs transformada tenemos

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,I_i} = \bar{\mu}_i$$

es decir, el potencial electroquímico de un ión depende del potencial eléctrico de la fase en la que se encuentra el ión (subíndice i), mientras que depende de los demás iones n_j . En contraste, para la energía libre de Gibbs tenemos que a partir de la Ecuación (13.1)

$$\sum z_i F n_i d\phi_i = dG' - dG - \sum z_i F \phi_i dn_i$$

y sustituyendo en la Ecuación (13.2)

$$dG' = -SdT + VdP + \sum \bar{\mu}_i dn_i + dG' - dG - \sum z_i F \phi_i dn_i$$

de donde tenemos

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \sum \bar{\mu}_i dn_i - \sum z_i F \phi_i dn_i \\ &= -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \end{aligned}$$

por lo que a T , P y n_i constantes

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i$$

que como vemos depende de T , P y n_j , pero no depende del potencial eléctrico, con lo que para dos fases distintas que tengan potenciales eléctricos diferentes se cumplirá

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

- 13.7 Solución:** Como

$$dG = -SdT + VdP + \sum (\mu_i + z_i F \phi_i) dn_i = -SdT + VdP + \sum \bar{\mu}_i dn_i$$

Cuando hay reacciones químicas, las dn_i no son independientes. Si designamos por ξ la ex-

tensión de la reacción, $n_i = n_i^{(0)} + \nu_i \xi$, siendo $n_i^{(0)}$ la cantidad inicial de la especie i y ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i . De esta forma $dn_i = \nu_i d\xi$, con lo que tenemos

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \sum (\mu_i + z_i F \phi_i) dn_i = -SdT + VdP + \sum (\mu_i + z_i F \phi_i) \nu_i d\xi \\ &= -SdT + VdP + \sum \bar{\mu}_i dn_i = -SdT + VdP + \left(\sum \bar{\mu}_i \nu_i \right) d\xi \end{aligned}$$

que a T y P constantes suponen que $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum \bar{\mu}_i \nu_i$, que en el equilibrio, como G debe corresponder a un mínimo, tenemos $\sum \bar{\mu}_i \nu_i = 0$, donde $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i$, que incluye, por tanto el trabajo asociado con el potencial eléctrico.

13.8 Solución: Un electrón, como carga negativa que es, se moverá de forma espontánea desde las regiones de más bajo potencial eléctrico a las de más alto dentro de una fase cargada debido a una carga positiva. Si disponemos de dos fases el potencial electroquímico en cada una de ellas vendrá dado por $\bar{\mu}_i \equiv \mu_i + z_i F \phi$. Por tanto la condición de equilibrio de fases $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$, nos lleva a $\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta$ y reagrupando tenemos $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha)$, por tanto, cuanto mayor sea la diferencia de $|\phi^\beta - \phi^\alpha|$ mayor será la diferencia de potenciales químicos $|\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta|$. Esto implica que los electrones fluirán desde la fase α a la β , hasta que se igualen los potenciales electroquímicos en las dos fases.

13.9 Solución: Como $\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0$, sustituyendo $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = 0$, vemos que se cumple que $\sum_i [\nu_i \mu_i^\alpha + \nu_i z_i F \phi^\alpha] = 0$, con lo que como solamente hay una fase, la carga total no puede verse alterada en una reacción química, es decir, $\sum_i \nu_i z_i = 0$, por tanto, $\sum_i \nu_i \mu_i^\alpha = 0$.

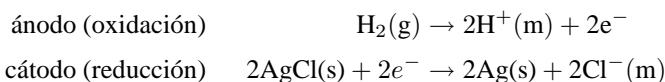
13.10 Solución: Si la f.e.m. corresponde a la diferencia de potencial en el circuito abierto, es decir, cuando la intensidad es cero, la diferencia de potencial $\Delta\phi$, depende del valor de la intensidad que fluye en el circuito, ya que la resistencia interna de la fuente provoca una caída de potencial ϕR_{interna} que hace que la diferencia de potencial $\Delta\phi$ se vea reducida con respecto a la que se puede medir con el circuito abierto.

13.11 Solución: $\Delta\phi_{\text{entre terminales}} = \sum_i \Delta\phi_{\text{entre fases}}$ y, a su vez, $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha)$, con lo que la diferencia de potencial entre fases proviene de la transferencia de especies químicas entre ellas y éste es el mecanismo de conversión de la energía química en eléctrica. Las fases deben ser conductores eléctricos.

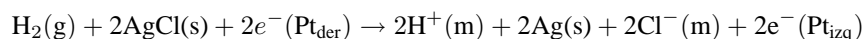
13.12 Solución: Los terminales de cada fase deben ser metálicos, si son del mismo material, ya que $\mu_i^{\text{terminal } j}$ es función de T , P y de la composición, pero no de $\phi^{\text{terminal } j}$ si la composición de los dos terminales es la misma, al serlo el material, se cumple para cada especie que $\mu_i^{\text{terminal } 1} = \mu_i^{\text{terminal } 2}$. Como los electrones se mueven libremente entre todas las fases, de la condición de equilibrio entre fases $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$, deducimos que el potencial electroquímico de los electrones en todas las fases es el mismo en circuito abierto. De la definición de potencial electroquímico tenemos $\bar{\mu}_i \equiv \mu_i + z_i F \phi$, y $\mu_i^{\text{terminal } 1} + z_i F \phi^{\text{terminal } 1} = \mu_i^{\text{terminal } 2} + z_i F \phi^{\text{terminal } 2}$. Como ya hemos deducido anteriormente que, al ser del mismo material $\mu_i^{\text{terminal } 1} = \mu_i^{\text{terminal } 2}$, finalmente tenemos $\phi^{\text{terminal } 1} = \phi^{\text{terminal } 2}$. Así que en circuito abierto el potencial en los dos terminales del mismo material es el mismo y esto hace que para establecer la diferencia sea necesario recurrir a que al menos una fase sea impermeable a los electrones, donde la corriente tenga que ser transportada por otras entidades diferentes a los electrones, como los iones, y de aquí que

cualquier fase que permita que se muevan los iones a su través a una velocidad adecuada, como son las disoluciones de electrolitos, sales fundidas, etc., será la fase apropiada para conseguir que una pila galvánica ofrezca una diferencia de potencial entre los terminales.

13.13 Solución: Las reacciones que tienen lugar en los electrodos ánodo y cátodo son



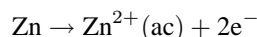
con lo que la reacción de la pila es



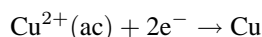
El flujo de electrones va por el circuito externo del ánodo al cátodo.

13.14 Solución: Las reacciones electroquímicas que tienen lugar son

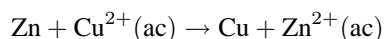
- Electrodo de Zn, ánodo, se produce oxidación



- Electrodo de Cu, cátodo, se produce una reducción



La reacción global es



Del enunciado del problema se deduce que, en el equilibrio, el electrodo de Cu debe tener una carga negativa menor que la del electrodo de Zn, incluso puede haber una ganancia de Cu^{2+} . De este se infiere que el potencial eléctrico satisfará la relaciones: electrodo de Zn en la disolución de ZnSO_4 $\phi(\text{Zn}) < \phi(\text{ZnSO}_4, \text{ac})$, electrodo de Cu en la disolución de CuSO_4 $\phi(\text{Cu}) > \phi(\text{CuSO}_4, \text{ac})$. Como la fuerza electromotriz de la pila es la diferencia de potencial entre los electrodos cuando el circuito está abierto, $E = \phi(\text{Cu}_{\text{der}}) - \phi(\text{Cu}_{\text{izq}}) = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}_{\text{izq}})$ donde hemos hecho uso del hecho de que no hay diferencia de potencial entre el electrodo de Cu y el terminal, puesto que tienen la misma composición química, $\phi(\text{Cu}_{\text{der}}) = \phi(\text{Cu})$. Si sumamos y restamos a la expresión obtenida para la fuerza electromotriz las siguientes cantidades: $\phi(\text{CuSO}_4, \text{ac})$, $\phi(\text{ZnSO}_4, \text{ac})$ y $\phi(\text{Zn})$, tenemos

$$\begin{aligned} E &= [\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{CuSO}_4, \text{ac})] + [\phi(\text{CuSO}_4, \text{ac}) - \phi(\text{ZnSO}_4, \text{ac})] \\ &\quad + [\phi(\text{ZnSO}_4, \text{ac}) - \phi(\text{Zn})] + [\phi(\text{Zn}) - \phi(\text{Cu}_{\text{izq}})] = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}_{\text{izq}}) \end{aligned}$$

13.15 Solución: Para el caso de que la fuerza electromotriz sea 1.1 V, con el convenio de $E = \phi_{\text{derecha}} - \phi_{\text{izquierda}}$, el electrodo de la derecha debe tener potencial de reducción más elevado, por lo que debe ser el que soporta la reacción de reducción de los iones cobre, mientras que el de la izquierda será el de cinc, por tanto el diagrama viene dado por $\text{Cu}|\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(\text{ac})|\text{CuSO}_4(\text{ac})|\text{Cu}$, con lo que las semireacciones de electrodo son: derecho, $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, e izquierdo, $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$ y la reacción global $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$. En el caso de que la fuerza electromotriz sea -1.1 V, el diagrama es $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(\text{ac})|\text{ZnSO}_4(\text{ac})|\text{Zn}|\text{Cu}$ y las semireacciones son: derecho, $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$, e izquierdo, $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$ y la reacción global $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$.

- 13.16 Solución:** La relación de equilibrio exige que se cumpla $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$, de modo que teniendo en cuenta que la reacción discurre cediendo 2 electrones en el electrodo de Ag/AgCl de la derecha y tomándolos de la izquierda del electrodo de hidrógeno, la relación de equilibrio para todas las fases implicadas viene dada por

$$2\mu_{\text{HCl(ac)}} + 2\mu_{\text{Ag(s)}} + 2\mu_{\text{e}^-(\text{Pt}_{\text{izquierda}})} - \mu_{\text{H}_2(\text{g})} - 2\mu_{\text{AgCl(s)}} - 2\mu_{\text{e}^-(\text{Pt}_{\text{derecha}})} = 0$$

Para las especies Ag, H₂ y AgCl se cumple $\mu = \bar{\mu}$, al ser eléctricamente neutras. El HCl aporta igual número de cargas positivas que negativas al disociarse, con lo que se cancelan los términos $z_i F \phi_i$, mientras que para los electrones $\mu_i = \bar{\mu}_i - z_i F \phi_i$, con lo que la relación de equilibrio permite escribir

$$2\mu_{\text{HCl(ac)}} + 2\mu_{\text{Ag(s)}} + 2\bar{\mu}_{\text{e}^-(\text{Pt}_{\text{izq}})} + 2F\phi_{\text{izq}} - \mu_{\text{H}_2(\text{g})} - 2\mu_{\text{AgCl(s)}} - 2\bar{\mu}_{\text{e}^-(\text{Pt}_{\text{der}})} - 2F\phi_{\text{der}} = 0$$

se cumple que $\bar{\mu}_{\text{e}^-(\text{Pt}_{\text{izq}})} = \bar{\mu}_{\text{e}^-(\text{Pt}_{\text{der}})}$, ya que dos piezas del mismo material tienen el mismo potencial eléctrico y los dos electrones tienen el mismo potencial químico y electroquímico, pero en una pila electroquímica tienen diferente potencial químico, aunque el mismo potencial electroquímico

$$2\mu_{\text{HCl(ac)}} + 2\mu_{\text{Ag(s)}} + 2F\phi_{\text{izq}} - \mu_{\text{H}_2(\text{g})} - 2\mu_{\text{AgCl(s)}} - 2F\phi_{\text{der}} = 0$$

El cambio de energía libre de Gibbs asociado a la reacción química es

$$\Delta G = 2\mu_{\text{HCl(ac)}} + 2\mu_{\text{Ag(s)}} - \mu_{\text{H}_2(\text{g})} - 2\mu_{\text{AgCl(s)}}$$

con lo que, finalmente

$$\Delta G = -2F(\phi_{\text{derecha}} - \phi_{\text{izquierda}}) = -2FE$$

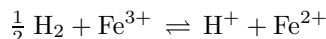
siendo E la fuerza electromotriz.

- 13.17 Solución:** El cambio de energía libre de Gibbs para una reacción electroquímica viene dado por $\Delta G = -nFE$, siendo n el número de electrones que toman parte en los procesos de oxidación o reducción que tienen lugar en los electrodos. Como $\Delta G = \sum \mu_i \nu_i$ y la relación entre el potencial químico y la actividad es $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, tenemos

$$\Delta G = -nFE = \sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = -nFE^0 + RT \ln \Pi_i a_i^{\nu_i}$$

donde E^0 es la fuerza electromotriz de la pila para una actividad de reactivos y productos igual a la unidad, que se denomina fuerza electromotriz estándar o normal.

- 13.18 Solución:** $E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{H}^+, \frac{1}{2}\text{H}_2}^0 = 0.771 \text{ V}$. La reacción de la pila viene dada por



y como el valor del potencial es positivo la reacción transcurrirá según la dirección de reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺.

- 13.19 Solución:** La relación entre la energía de Gibbs de la reacción química que tiene lugar en una pila electroquímica y la actividad de reactivos y productos, viene dada por

$$\Delta G = -nFE = -nFE^0 + RT \ln \Pi_i a_i^{\nu_i}$$

de donde podemos despejar la fuerza electromotriz, de forma que

$$E = \frac{-nFE^0}{-nF} - \frac{RT \ln \Pi_i a_i^{\nu_i}}{nF} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Pi_i a_i^{\nu_i}$$

Si las concentraciones corresponden a la situación de equilibrio, $E = 0$, con lo que $\Pi_i a_i^{\nu_i} = K$,

siendo K la constante de equilibrio de la reacción química que tiene lugar en la pila electroquímica. Por tanto, tenemos

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

con lo que

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

13.20 Solución: La variación de la energía libre de Gibbs para la reacción viene dada por

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.22240 \text{ V} = -21.458 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por otro lado

$$\Delta G^0 = \Delta_f G_{\text{HCl}}^0 + \Delta_f G_{\text{Ag(s)}}^0 - \Delta_f G_{\text{AgCl(s)}}^0 - \frac{1}{2} \Delta_f G_{\text{H}_2}^0 = \Delta_f G_{\text{HCl}}^0 - \Delta_f G_{\text{AgCl(s)}}^0$$

puesto que $\Delta_f G_{\text{Ag(s)}}^0 = \Delta_f G_{\text{H}_2}^0 = 0$. Por tanto

$$-21.458 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta_f G_{\text{HCl}}^0 + 109.789 \text{ kJ mol}^{-1}$$

de donde tenemos $\Delta_f G_{\text{HCl}}^0 = -131.247 \text{ kJ mol}^{-1}$.

13.21 Solución: Como

$$\Delta S^0 = nF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_P = 1 \cdot 96485 \cdot (-6.4566 \cdot 10^{-4}) = -62.2965 \text{ J K mol}^{-1}$$

A partir de los valores tabulados tenemos

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S_{\text{Ag}}^0 + S_{\text{HCl}}^0 - S_{\text{AgCl(s)}}^0 - \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^0 \\ &= 42.55 + 56.5 - 96.2 - \frac{130.684}{2} = -62.492 \text{ J K mol}^{-1} \end{aligned}$$

13.22 Solución: La variación de la energía libre de Gibbs para la reacción viene dada por

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -1 \cdot 96485 \cdot 0.22240 = -21.458 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = nF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_P = 1 \cdot 96485 \cdot (-6.4566 \cdot 10^{-4}) = -62.2965 \text{ J K mol}^{-1}$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta G^0 + T \Delta S^0 = -21.458 \cdot 10^3 - 298.15 \cdot 62.492 \\ &= 40089.98 \text{ J K mol}^{-1} = -40.090 \text{ kJ K mol}^{-1} \end{aligned}$$

A partir de los datos tabulados tenemos

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= H_{\text{Ag}}^0 + H_{\text{HCl}}^0 - H_{\text{AgCl(s)}}^0 - \frac{1}{2} H_{\text{H}_2}^0 \\ &= 0 - 167.1592 - (-127.068) - 0 = -40.0912 \text{ J K mol}^{-1} \end{aligned}$$

13.23 Solución: Puesto que $C_P^0 = T \left(\frac{\partial S^0}{\partial T} \right)_P$, $\Delta C_P^0 = T \left(\frac{\partial \Delta S^0}{\partial T} \right)_P$ y como $\Delta S^0 = nF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_P$, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta C_P^0 &= |\nu_e| F T \left(\frac{\partial^2 E^0}{\partial T^2} \right)_P = 1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot (-5.96065 \cdot 10^{-6} \text{ V K}^{-2}) \\ &= -171.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

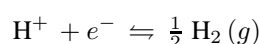
A partir de los datos tabulados tenemos

$$\begin{aligned}\Delta C_P^0 &= C_{P,\text{Ag}}^0 + C_{P,\text{HCl}}^0 - C_{P,\text{AgCl(s)}}^0 - \frac{1}{2} C_{P,\text{H}_2}^0 \\ &= 22.351 - 136.4 - 50.79 - \frac{1}{2} 28.824 = -179.251 \text{ J K mol}^{-1}\end{aligned}$$

13.24 Solución: La reacción es $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, por tanto la ecuación de Nernst viene dada por

$$\begin{aligned}E &= E^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 \text{ V} - \frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{0.05}{0.1} \\ &= 0.771 \text{ V} + 0.04134 \text{ V} = 0.812349 \text{ V}\end{aligned}$$

13.25 Solución: La reacción que describe el proceso es



La Ecuación de Nernst viene dada por

$$\begin{aligned}E &= E^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{[\text{H}^+]} = 0 - \frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{0.05^{\frac{1}{2}}}{1} \\ &= 0 + 0.038484 \text{ V}\end{aligned}$$

13.26 Solución: La reacción implicada es $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NADH}$. La ecuación de Nernst viene dada por

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{NADH}]}{[\text{NAD}^+][\text{H}^+]}$$

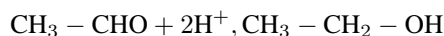
por tanto para pH ácido pH = 5 tenemos

$$E = -0.11 - \frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{0.5}{[0.5 \cdot 10^{-5}]} = -0.2579 \text{ V}$$

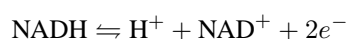
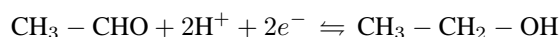
Para pH básico, pH = 9 tenemos,

$$E = -0.11 - \frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{0.5}{[0.5 \cdot 10^{-9}]} = -0.376 \text{ V}$$

13.27 Solución: El potencial estándar viene dado por la diferencia de potenciales del electrodo donde tiene lugar la oxidación (NADH/NAD^+) y el del electrodo donde tiene lugar la reducción



es decir $E^0 = 0.32 \text{ V} - 0.163 \text{ V} = 0.157 \text{ V}$. Como las reacciones son



tenemos

$$n\nu_e |FE^0 = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.157 \text{ V} = -30.296 \text{ kJ mol}^{-1}$$

y, finalmente como $\Delta G^0 = -RT \ln K$, por tanto

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{-30296 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}} = 2.03051 \cdot 10^5 \text{ M}$$

13.28 Solución: Como $K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$, tenemos $K = e^{\frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.015 \text{ V}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}} = 3.2144$.

13.29 Solución: La reacción que tiene lugar es $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}$, por tanto

$$E^0 = 0.337 - (-0.763) = 1.102 \text{ V}$$

y la constante de equilibrio viene dada por

$$K = e^{\frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1.102}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}} = 1.79 \cdot 10^{37}$$

13.30 Solución: Como la relación entre la variación de energía libre y el potencial estándar viene dado por $\Delta G^0 = -nFE^0$, tenemos

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{51 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot \frac{1}{0.24 \cdot 10^{-3} \text{ kcal}}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = \frac{212500}{2 \cdot 96485} \text{ V} = 1.1012 \text{ V}$$

13.31 Solución: Como $\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$, tenemos $\Delta S^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P$ y

$$\Delta G = -nFE$$

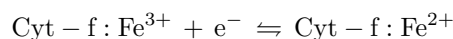
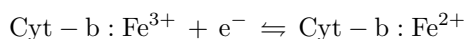
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Pi_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta S^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = nF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P$$

Como $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, tenemos

$$\Delta H^0 = -nFE^0 + nFT \left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P$$

13.32 Solución: Las semireacciones son

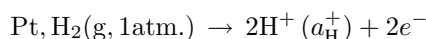


a la que corresponde un potencial estándar de $E^0 = 0.36 \text{ V} - (-0.06) \text{ V} = 0.30 \text{ V}$. La variación de energía libre de Gibbs viene dada por

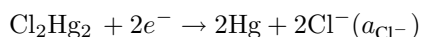
$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.36 \text{ V} = -28.945 \text{ kJ mol}^{-1}$$

que, por tanto, se libera y vemos que es ligeramente inferior al correspondiente a la formación de ATP, que es de 30.5 kJ mol^{-1} , por lo que no es suficiente, si bien que es cierto que los cálculos que hemos realizado se han llevado a cabo considerando todos los componentes en su estado estándar y en un medio *in vivo* la situación es más compleja, incluyendo la posibilidad de situaciones de no equilibrio.

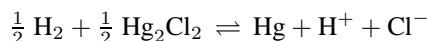
13.33 Solución: En el electrodo de la izquierda (oxidación) tiene lugar la reacción



y en electrodo de la derecha (reducción) tiene lugar la reacción



La reacción de la pila viene dada por



El número de electrones en juego es $n = 2$, con lo que el potencial de la pila es

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{(P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} + E_{\text{unión líquida}} \\ &= E^0 - \underbrace{\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}}_{E^{0'}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} + E_{\text{unión líquida}} \\ &= 0.2802 - \frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot 2.303 \log_{10} \frac{a_{\text{H}^+}}{(P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} + 0 \text{ V} \\ &= 0.2802 - 0.05917 \log a_{\text{H}^+} = 0.2802 + 0.05917 \text{ pH} \end{aligned}$$

con lo que, finalmente,

$$\text{pH} = \frac{E - 0.2802}{0.05917}$$

donde hemos hecho uso de que el potencial del electrodo normal de calomelanos viene dado por

$$E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = 0.2802 \text{ V}$$

13.34 Solución: El potencial de la pila viene dado por

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{(P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} = E^0 - \underbrace{\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}}_{0.2415 \text{ V}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 0.2415 + 0.05917 \text{ pH}$$

por tanto, $\text{pH} = \frac{E - 0.2415}{0.05917} = 4.07$.

13.35 Solución: Como la condición de equilibrio entre fases implica la igualdad entre los potenciales electroquímicos de las dos fases, tenemos $\mu_{\text{H}^+}^{\text{vidrio}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{exterior}} = nF(\phi_{\text{exterior}} - \phi_{\text{vidrio}})$. Si la disolución es normal, $\mu_{\text{H}^+}^{\text{vidrio}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{normal}} = nF(\phi_{\text{normal}} - \phi_{\text{vidrio}})$. Por tanto, $\mu_{\text{H}^+}^{\text{exterior}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{normal}} = |\nu_i|F(\phi_{\text{exterior}} - \phi_{\text{normal}})$. Construyendo una pila en cada caso, empleando, por ejemplo, el electrodo de calomelanos, la diferencia de potencial con el del electrodo de vidrio establece la fuerza electromotriz con lo que podemos escribir,

$$\begin{aligned} E_{\text{exterior}} - E_{\text{normal}} &= \frac{RT}{F} 2.303 [\log_{10} a_{\text{H}^+}^{\text{normal}} - \log_{10} a_{\text{H}^+}^{\text{exterior}}] \\ &= \frac{RT}{F} 2.303 [-(\text{pH})^{\text{normal}} + (\text{pH})^{\text{exterior}}] \end{aligned}$$

con lo que, finalmente

$$(\text{pH})^{\text{exterior}} = \frac{(\text{pH})^{\text{normal}} + (E_{\text{exterior}} - E_{\text{normal}})F}{2.303RT}$$

13.36 Solución: El potencial de membrana es

$$\begin{aligned} \phi_{\text{interior}} - \phi_{\text{exterior}} &= \frac{RT}{F} 2.303 [\log_{10} a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}} - \log_{10} a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}] \\ &= -\frac{RT}{F} 2.303 \log_{10} \frac{a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}}{a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}}} \\ &= -\frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} 2.303 \log_{10} 35 \\ &= -0.09136 \text{ V} = -91.36 \text{ mV} \end{aligned}$$

13.37 Solución: Como

$$\begin{aligned}\phi_{\text{interior}} - \phi_{\text{exterior}} &= \frac{RT}{F} 2.303 [\log_{10} a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}} - \log_{10} a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}] \\ &= \frac{RT}{F} 2.303 \log_{10} \frac{a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}}}{a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}}\end{aligned}$$

y

$$\log_{10} \frac{a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}}}{a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}} = \frac{(\phi_{\text{interior}} - \phi_{\text{exterior}})F}{2.303 \cdot RT}$$

y, finalmente $\frac{a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}}}{a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}} = 10.32$, que coincidirá con el cociente de concentraciones si el coeficiente de actividad es el mismo en el interior y en el exterior de la célula.

13.38 Solución: Puesto que la membrana es permeable solamente a los iones Na^+ , tenemos

$$\begin{aligned}\phi_{\text{disolución 1}} - \phi_{\text{disolución 2}} &= \frac{RT}{F} 2.303 [\log_{10} a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 2}} - \log_{10} a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 1}}] \\ &= \frac{RT}{F} 2.303 \log_{10} \frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 2}}}{a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 1}}} \\ &= \frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} 2.303 \log_{10} \frac{0.1}{0.2} \\ &= -0.0178 \text{ V} = -17.8 \text{ mV}\end{aligned}$$

13.39 Solución: El paso de iones Na^+ a través de la membrana implica que para mantener la electroneutralidad también deben pasar iones Cl^- de una parte a otra de la membrana. La condición de equilibrio implica la igualdad de potenciales electroquímicos entre ambos lados de la membrana, tanto para el ión Na^+ como para el ión Cl^- . Por tanto, tenemos

$$\phi_{\text{disolución 1}} - \phi_{\text{disolución 2}} = \frac{RT}{F} 2.303 \log_{10} \frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 2}}}{a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 1}}} = \frac{RT}{F} 2.303 \log_{10} \frac{a_{\text{Cl}^-}^{\text{disolución 1}}}{a_{\text{Cl}^-}^{\text{disolución 2}}}$$

de donde deducimos que se cumple la relación

$$\frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 2}}}{a_{\text{Na}^+}^{\text{disolución 1}}} = \frac{a_{\text{Cl}^-}^{\text{disolución 1}}}{a_{\text{Cl}^-}^{\text{disolución 2}}}$$

Si denominamos x al número de moles de Na^+ que han pasado de la disolución 1 a la disolución 2, tenemos $\frac{0.1-x}{x} = \frac{0.1+x}{0.1-x}$, de donde $x = 3.33 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$.

13.40 Solución: De la observación de los valores de $\Delta\phi_i$ concluimos que en el caso del ión Cl^- se ha alcanzado el equilibrio electroquímico, mientras que para los iones K^+ y Na^+ no están en equilibrio y fluirán constantemente, en el caso del Na^+ desde el interior hacia el exterior, mientras que en el caso del K^+ el fluido tendrá sentido contrario. En cuanto a la proporción de las concentraciones, en el caso del K^+ (y también del Na^+ , puesto que ambos tienen carga igual y positiva), tenemos

$$\begin{aligned}\phi_{\text{interior}} - \phi_{\text{exterior}} &= \frac{RT}{nF} 2.303 [\log_{10} a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}} - \log_{10} a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}] \\ &= \frac{RT}{F} 2.303 \log_{10} \frac{a_{\text{K}^+}^{\text{exterior}}}{a_{\text{K}^+}^{\text{interior}}}\end{aligned}$$

Por tanto

$$\log_{10} \frac{a_{K^+}^{\text{exterior}}}{a_{K^+}^{\text{interior}}} = \frac{-70 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{2.303 \cdot 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}$$

y finalmente $\frac{a_{K^+}^{\text{interior}}}{a_{K^+}^{\text{exterior}}} = 15.24$, para $z_i = 1$ y $\frac{a_{K^+}^{\text{interior}}}{a_{K^+}^{\text{exterior}}} = 0.0656$ para iones con $n = -1$, como ocurre en el caso del Cl^- .

13.41 Solución: El trabajo eléctrico viene dado por

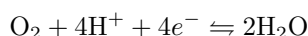
$$W_{\text{eléctrico}} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = 376.97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

mientras que el trabajo térmico viene dado por

$$W_{\text{térmico}} = -\Delta H \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) = -227.58 \text{ kJ mol}^{-1} \left(\frac{600 - 300}{600} \right) = 113.79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La proporción entre ambos trabajos es de $\frac{W_{\text{eléctrico}}}{W_{\text{térmico}}} = 3.3128$.

13.42 Solución: Para identificar el número de electrones implicados analizamos la reacción de formación del H_2O



con lo que en la reacción hay involucrados 4 electrones. A partir de los datos de la variación de energía libre de Gibbs, tenemos para la reacción

$$\Delta G^0 = 2(-394.359) + 2(-237.129) + 68.15 = -1194.826 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G^0 = -nFE^0$, de donde obtenemos

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-1194.826 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{12 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.0319 \text{ V}$$