


Pregunta 1.- a) Definir y describir la Isoterma de Langmuir para la adsorción del pirrol en un electrodo de metal noble liso en medio neutro.

b) Se estudia la adsorción de pirrol sobre un electrodo de platino, encontrándose que la molécula se adsorbe a través del extremo nitrogenado a 0.10 V y pH = 7. Establecer que datos necesita para determinar la energía libre de adsorción química del pirrol.

Pirrol:  Suponer que a ese pH el pirrol no está protonado.

Problema 2.- Se desea estudiar la estabilidad a circuito abierto de una lámina de antimonio en diferentes condiciones experimentales a 25°C. Se introduce dicho metal en una solución acuosa de pH = 3, observándose la aparición de pequeñas cantidades del ión Sb^{+3} en dos situaciones diferentes:

Caso 1. La solución contiene oxígeno disuelto a una presión parcial de 0.5 atm.

Caso 2. La solución se encuentra libre de oxígeno pero saturada de hidrógeno a 1.0 atm.

Indique cuál de las 2 situaciones es la más favorable termodinámicamente.

DATOS: $E^\circ (\text{Sb}^{+3} / \text{Sb}) = 0.200 \text{ V}$ $E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$

Considere que la actividad del ión Sb^{+3} a pH = 3 es 10^{-6} (la mínima detectable analíticamente).

Resolución No. 2

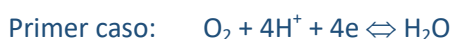
La estabilidad del metal se mide a través de los potenciales que se desarrollan para la electrooxidación del mismo en el medio de trabajo. Esto sería como un sistema de corrosión.

Como las reacciones se plantean como reducción, plantearemos la misma como;



puesto que $(\text{Sb}^{+3}) = 10^{-6} \text{ M}$

Como reacciones de reducción que permiten la disolución del Sb tenemos;



$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0.059/4) \log [(\text{H}^+)^4 p_{\text{O}_2}] = 1.048 \text{ V}$$



$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.059 \text{ pH} = -0.177 \text{ V}$$

$$\Delta G_{\text{celda}} = \Delta G_{\text{red}} - \Delta G_{\text{ox}}$$

Para el primer caso:



$$\Delta G_{\text{red}} = -nFE = -4 (96500 \text{ C/mol})(1.048 \text{ V}) = -404.5 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{ox}} = -nFE = -3 (96500 \text{ C/mol}) (0.082 \text{ V}) = -23.7 \text{ KJ/mol}$$

$\Delta G_{\text{celda}} = 3[\Delta G (\text{Sb}^{+3}/\text{Sb})] - 4[\Delta G (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})]$ considerando el número estequiométrico

$$3 [(-4)(96500) (1.048)] - 4 [(-3) (96500) (0.082)] = -1213\text{Kj/mol} - (- 95 \text{ KJ/mol}) = \mathbf{-1118 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Como el $\Delta G < 0$ se corresponde con una reacción que ocurre en forma **espontánea**, por lo tanto se concluye que el metal no es estable. La electrooxidación (corrosión) ocurre naturalmente por medio de la reacción del oxígeno disuelto en el medio adyacente.

Para el segundo caso:

$$3(2 \text{ H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2) \quad E (\text{H}^+/\text{H}_2) = - 0.059 \text{ pH} = - 0.177 \text{ V}$$

$$2 (\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Sb}^{+3} + 3\text{e}^-) \quad E (\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}) = 0.082 \text{ V}$$

$$\Delta G_{\text{red}} = -nFE = -2 (96500\text{C/mol})(-0.177\text{V}) = 34.2\text{KJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{ox}} = -nFE = -3 (96500\text{C/mol}) (0.082\text{V}) = -23.7\text{KJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{celda}} = 3\Delta G (\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}) - 2\Delta G (\text{H}_2/\text{H}^+)$$

$$3 [(-2)(96500) (-0.177)] - 2 [(-3)(96500) (0.082)] = 102.5\text{KJ/mol} + 47.2\text{KJ/mol} = \mathbf{150 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$\Delta G_{\text{celda}} > 0$ por lo tanto el proceso no es posible.

El proceso más favorable es el primero.

OTRO MÉTODO

$$\Delta G_{\text{celda}} = -nFE_{\text{celda}}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$$

Caso 1:

$$E_{\text{celda}} = 1.048\text{V} - 0.082\text{V} = 0.966\text{V}$$

$$\Delta G_{\text{celda}} = -nFE_{\text{celda}} = -12 (96500\text{C/mol}) (0.966\text{V}) = \mathbf{- 1118\text{KJ/mol}} \quad [\text{Son 12 electrones en la reacción global } (4*3)]$$

Caso 2:

$$E_{\text{celda}} = -(0.177\text{V}) - 0.082\text{V} = -0.259\text{V}$$

$$\Delta G_{\text{celda}} = -nFE_{\text{celda}} = -6 (96500\text{C/mol}) (-0.259\text{V}) = \mathbf{150\text{KJ/mol}} \quad [\text{Son 6 electrones en la reacción global } (2*3)]$$

Problema 3.- En una celda electrolítica que contiene H_2SO_4 pH = 1, las únicas reacciones electródicas posibles son la formación de hidrógeno y de oxígeno. Para dichas reacciones se tienen los siguientes datos:

$$E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$$

$$j_{0,\text{H}_2} = 0.10 \text{ mA cm}^{-2} \quad \left[\frac{\partial \eta_{\text{H}_2}}{\partial (\log j)} \right]_{\text{T}} = - 0.120 \text{ V década}^{-1}$$

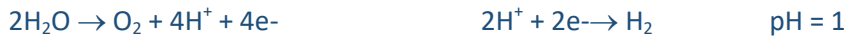
$$j_{0,\text{O}_2} = 0.10 \text{ mA cm}^{-2} \quad \left[\frac{\partial \eta_{\text{O}_2}}{\partial (\log j)} \right]_{\text{T}} = + 0.120 \text{ V década}^{-1}$$

El área de los electrodos es de 1 cm^2 y la resistencia de electrolito es despreciable. Suponer la presión parcial de cada uno de los gases igual a una atmósfera porque la celda se encuentra abierta a la misma. La temperatura de trabajo es 25°C

- a) Calcular la diferencia de potencial que se debe aplicar para obtener una intensidad de 100 mA
- b) Esquematice en el mismo para de ejes las curvas j vs E para cada electrodo indicando las posiciones de los parámetros cinéticos característicos.

Resolución: Parte a)

$$V_{\text{apl}} = E_{\text{an}} - E_{\text{cat}} + \sum |\eta| + RI$$



$$E_{\text{an},j=0} = 1.23 + \frac{0.059}{4} \log (\text{H}^+)^4 = 1.23 \text{ V} \quad E_{\text{cat},j=0} = \frac{0.059}{2} \log (\text{H}^+)^2 = 0 \text{ V}$$

si la pendiente esta en V década^{-1} (para j en mA cm^{-2})

$$\eta_{\text{an}} = a + b \log j \qquad b = \text{pend} = 0.120 \text{ V}$$

$$0 = a + 0.120 \log 0.10 \qquad a = 0.120 \text{ V}$$

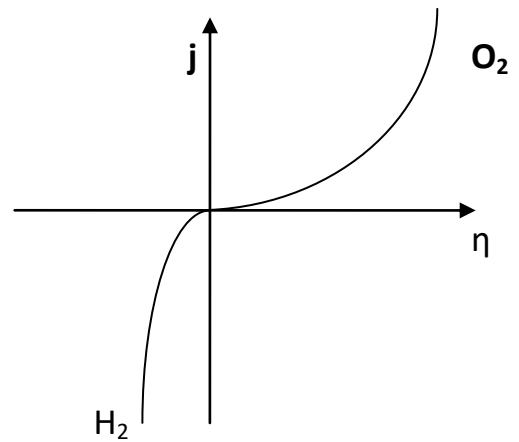
$$\eta_{\text{an}} = 0.120 + 0.120 \log j \quad \eta_{\text{an},j} = 0.36 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{cat}} = a + b \log j \qquad b = \text{pend} = -0.120 \text{ V}$$

$$0 = a - 0.120 \log 0.10 \qquad a = -0.120 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{cat}} = -0.120 - 0.120 \log j \qquad \eta_{\text{cat},j} = -0.36 \text{ V}$$

$$j = 100 / 1 = 100 \text{ mA cm}^{-2} \qquad \sum |\eta| = 0.72 \text{ V}$$



$$V_{\text{apl}} = E_{\text{an}} - E_{\text{cat}} + \sum |\eta| = 1.23 + 0.72 = 1.95 \text{ V}$$

Problema 4.- Una solución levemente ácida ($\text{pH} = 5.0$) contiene 0.500 M de KCl y se electroliza en un dispositivo de Hittorf para determinar el número de transporte de sus iones. La celda posee un ánodo y un cátodo de Pt . El anolito, luego de la electrólisis, posee una concentración de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en H^+ y 0.4988 M en K^+ . La temperatura es 25°C .

- a) Escriba las reacciones en los electrodos
- b) Plantee los balances en el anolito para todas las especies iónicas presentes
- c) Calcule el número de transporte para el K^+ y el Cl^-

$$\text{DATOS: } E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} \qquad E^\circ (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V} \qquad E^\circ (\text{K}^+ / \text{K}) = -2.93 \text{ V} \qquad \text{Volumen de solución } 1\text{L}$$

Considere además que la presión parcial de cualquiera de los gases es una atmósfera.

Considere también que la migración de H^+ es despreciable frente a K^+ y Cl^- . Dato: $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Resolución:

- a) Reacciones: cátodo $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ no ocurre depósito de K .
- ánodo $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ no ocurre oxidación para dar Cl_2 .

$$\text{b) Anolito (+) } n_{\text{finales}_{\text{H}^+}} = n_{\text{iniciales}_{\text{H}^+}} + (Q/F) \qquad n_{\text{finales}_{\text{K}^+}} = n_{\text{iniciales}_{\text{K}^+}} - t_{\text{K}^+}^*(Q/F)$$

$$2.5 \cdot 10^{-3} = 10^{-5} + (Q/F) \qquad 0.4988 = 0.500 - t_{\text{K}^+}^*(Q/F)$$

$$\Rightarrow (Q/F) = 2.45 \cdot 10^{-3} \qquad -0.0012 = -t_{\text{K}^+}^*(Q/F) \quad \Rightarrow t_{\text{K}^+} = 0.49$$

$$\eta_{\text{finales}_{\text{Cl}^-}} = \eta_{\text{iniciales}_{\text{Cl}^-}} + t_{\text{Cl}^-}^*(Q/F) \quad \text{y} \quad t_{\text{Cl}^-} + t_{\text{K}^+} = 1 \quad \Rightarrow t_{\text{Cl}^-} = 0.51$$