

**RESOLUCIÓN PRIMER PARCIAL**  
**FISICOQUÍMICA DE LAS INTERFASES 2022**  
**Licenciatura en Bioquímica**

---

---

## Preguntas

- i. Se desea determinar el pH de una solución, pero el laboratorio no cuenta con electrodos de vidrio. ¿Qué otro tipo electrodo utilizaría? Explique brevemente y justifique con ecuaciones cómo obtendría el valor de pH.

Se podría utilizar un electrodo de quinhidrona. Desde el punto de vista práctico, se coloca quinhidrona hasta saturación a la disolución a la que se le quiere medir el pH, y se arma una celda cerrando el circuito con un electrodo de platino. En esta celda, el electrodo de quinhidrona actúa como electrodo de trabajo y uno de calomel o de Ag/AgCl actúa como electrodo de referencia.

Del potencial medido: 
$$E_{medido} = E_{Q/QH_2} - E_{referencia}$$

se puede obtener el potencial del electrodo de quinhidrona  $E_{Q/QH_2}$  y luego obtener el valor de pH de la ecuación:

$$E_{Q/QH_2} = E_{Q/QH_2}^0 - \frac{2.303RT}{F} pH$$

- ii. Nombre 3 características que debe cumplir un electrodo de referencia en una medida potenciométrica. Cite un ejemplo de electrodo de referencia primario y uno de electrodo de referencia secundario.

- \* Valor de potencial conocido y constante
- \* Bajo coeficiente de temperatura
- \* Su potencial no debe ser afectado por el pasaje de pequeñas corrientes, por lo que debe trabajarse a  $I \rightarrow 0$  utilizando un voltímetro de alta impedancia.
- \* No debe interferir ni ser sensible a la composición de la solución en estudio

Ejemplos de electrodos de referencia 1°: electrodo de hidrógeno y electrodo de quinhidrona

Ejemplos de electrodos de referencia 2°: electrodo de plata/cloruro de plata y electrodo de calomel

- iii. ¿Qué parámetro/s debe determinar experimentalmente para calcular las propiedades termodinámicas ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$ ) de una reacción química en una celda electroquímica? Justifique.

$\Delta G = -nFE$  Se debe determinar el potencial de la reacción para cada temperatura en el dominio de temperaturas en estudio. Además, se debe conocer el n° de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  En este caso debe determinarse el coeficiente de temperatura  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ , éste se obtiene de la pendiente de la curva de E vs. T. Además, se debe conocer el n° de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

$\Delta H = nF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right]$  Para calcular el  $\Delta H$  se debe determinar el potencial de la reacción para cada temperatura, el coeficiente de temperatura y conocer el n° de electrones intercambiados en la reacción electroquímica. También se puede calcular a partir de la ecuación  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ .

- iv. Se desea determinar por medidas conductimétricas la constante de disociación del ácido débil HCN (ácido cianhídrico), K<sub>HCN</sub>. ¿Qué parámetros debería determinar experimentalmente? Justifique mediante ecuaciones como relaciona estos parámetros con la K<sub>HCN</sub>.

La K<sub>HCN</sub> se determina a partir de la ecuación:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K_{HCN} \Lambda_0^2} (\Lambda C) + \frac{1}{\Lambda_0}$$

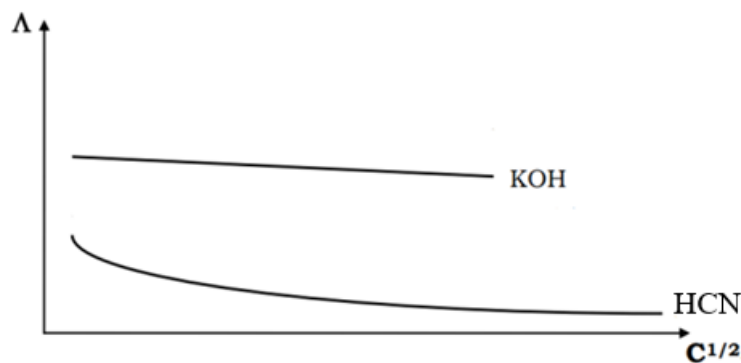
Esta ecuación se puede representar como una recta si se grafica  $\frac{1}{\Lambda}$  vs.  $\Lambda C$ . A partir de ésta puede obtenerse de la ordenada en el origen el valor de la conductancia molar a dilución infinita ( $\Lambda_0$ ), y con este valor y el obtenido de la pendiente de la recta, se calcula finalmente la constante de acidez (K<sub>a</sub>) del ácido cianhídrico.

Para graficar  $\frac{1}{\Lambda}$  vs.  $\Lambda C$  se debe conocer la conductancia molar  $\Lambda = \frac{\chi}{C}$  siendo  $\chi$  la conductividad y C la concentración. Para determinar  $\chi$  debo conocer previamente la conductancia G y la constante de la celda k.

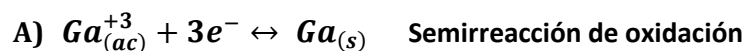
- v. Realice el perfil de la curva  $\Lambda$  vs.  $\sqrt{C}$  para los electrolitos KOH y HCN. ¿Qué parámetros de interés puede obtener de la gráfica? Explique

El KOH es un electrolito verdadero, por lo que cumple con la Ley de Kohlrausch. En el gráfico  $\Lambda$  vs.  $\sqrt{C}$  muestra una disminución lineal de la conductancia molar con la raíz cuadrada de la concentración. Se puede obtener el valor de  $\Lambda_0$  de la ordenada en el origen y la pendiente corresponde al coeficiente A.

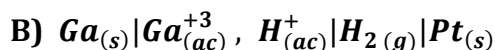
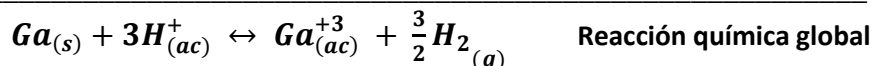
Sin embargo, los electrolitos potenciales, como el ácido cianhídrico (HCN) muestran valores máximos de conductancia molar cuando  $C \rightarrow 0$  (dilución infinita), pero disminuyen rápidamente a valores bajos cuando aumenta la concentración. Estos electrolitos no cumplen con la Ley de Kohlrausch.



## Ejercicio 1



Se oxida, ya que la letra indica que se parte del metal sólido.



C)  $E_{\left(\frac{Ga^{+3}}{Ga}\right)} = -0.560 + \frac{RT}{3F} \ln[Ga^{+3}] = -0.659 V$

$$E_{\left(\frac{H^+}{H_2}\right)} = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{[H^+]}{pH_2^{1/2}} \right] = -0.280 V$$

$$E_{celda} = E_{\left(\frac{H^+}{H_2}\right)} - E_{\left(\frac{Ga^{+3}}{Ga}\right)} = -0.280 - (-0.659) = 0.379 V$$

D)  $\Delta G = -nFE_{celda}$

$$n=3$$

$\Delta G = -109.72 \text{ kJ/mol}$  El galio no es estable en las condiciones dadas ya que su oxidación es espontánea.

## Ejercicio 2:

A)  $G = \frac{1}{R}$

$$G_{MgCl_2} = G_{solucion} - G_{H_2O} = 0.04 S$$

$$R = 25 \Omega$$

B)  $G_{MgCl_2} = \frac{\chi_{MgCl_2}}{K}$

$$\chi_{MgCl_2} = 8.0 \text{ mS cm}^{-1}$$

C)  $\Lambda = \frac{\chi}{c}$

$$\Lambda_{MgCl_2} = \lambda_{Mg^{+2}} + 2\lambda_{Cl^-}$$

$$\Lambda = 170 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$C = 4.7 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$C = 0.047 \text{ mol L}^{-1} = 0.047 \text{ M}$$

$$\text{D) } \lambda_i = |Z|F\mu_i$$

$$\mu_{Mg^{+2}} = 4.15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$\mu_{Cl^-} = 4.66 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$[G] = \frac{1}{[R]} = S = \frac{A}{V} = \frac{\left(\frac{C}{S}\right)}{V} \rightarrow \frac{Scm^2}{C} = \frac{\left(\frac{C}{S}\right)}{V} \frac{cm^2}{C} = \frac{cm^2}{Vs}$$