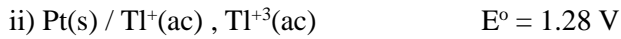
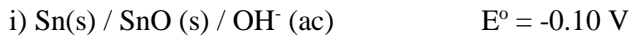


## EXAMEN DE FISICOQUÍMICA DE LAS INTERFASES

1. a) Definir par galvánico y explicar la diferencia de potencial que se genera cuando el par pasa de un estado de circuito abierto a uno de circuito cerrado.

b) Formular las siguientes reacciones del electrodo y escribir la expresión de Nernst en cada caso:



c) Indicar cuál de ellos puede utilizarse para medir el pH de una solución. Fundamentar con ecuaciones.

d) De acuerdo a los 3 casos, indicar cuál par electroquímico sería adecuado para oxidar el  $\text{Cu(s)}$ . Explicar y determinar el potencial normal de la pila acorde al mismo.

Dato:  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$

$\theta_i$	$a_i$
0.28	0.96
0.25	0.91
0.23	0.73

2. Para el caso de una sustancia  $i$  no cargada se tiene una isoterma con los siguientes datos de la Tabla. Determinar la constante de adsorción del proceso de Langmuir a 298 K junto con el cambio de energía libre de adsorción standard.

¿Qué puede decir sobre la validez de la isoterma y de los valores de las propiedades calculadas?

Dato:  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

3 Se estudia la conductancia de diversas soluciones electrolíticas utilizando siempre una misma celda de conductividad a 298 K. A partir de dichas experiencias se obtiene la siguiente tabla utilizando agua de conductividad despreciable frente al soluto:

Tipo de electrolito	Concentración	Conductividad ( $\text{S cm}^{-1}$ )	Conductancia molar ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Resistencia experimental ( $\Omega$ )
$\text{H}_2\text{SO}_4$	60 % en peso	0.015	----	----
$\text{NaCl}$	0.01 M	---	138.4	2602
$\text{NH}_4\text{Br}$	0.078 M	---	---	381

**Rellenar los espacios en blanco.**

Datos: Densidad del ácido sulfúrico  $1.84 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{PM} = 98.08 \text{ g mol}^{-1}$

4. Una disolución ácida de pH 4.7 contiene 0.475 moles por litro de  $\text{LiCl}$  y se electroliza entre electrodos de oro durante un determinado tiempo.

A partir de las siguientes consideraciones:

- La presión parcial de cualquiera de los gases posiblemente involucrados es **1 atm**.
- La densidad de corriente de trabajo es  **$\mathbf{j = 1.5 \text{ A cm}^{-2}}$** .
- Suponer que imperan condiciones de transferencia de carga pura.

Y con los datos de la siguiente tabla:

Reacción	$\beta$	$j_0/\text{Acm}^{-2}$	$E^\circ/\text{V}$
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	0.50	$1.3 \cdot 10^{-8}$	1.23
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	0.45	$1.0 \cdot 10^{-6}$	1.36

Determine qué par de reacciones ocurren en primer lugar.

Datos:  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$        $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$        $T = 25^\circ\text{C}$

## RESOLUCIÓN:

1)

a) Circuito abierto es sin pasaje de corriente, por lo que el potencial resulta de la diferencia de los valores de ambos electrodos en el sentido positivo sin cambios aparentes en la composición de los reactivos. Mientras que en circuito cerrado con pasaje de corriente se modifica el potencial del sistema disminuyendo su valor por consumo de reactivos.

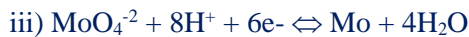
b) y c)



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(\text{OH}^-)^2} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (\text{OH}^-) = E^\circ + \frac{RT \cdot 2.3}{F} (14 - \text{pH}) \quad \text{si sirve para pH}$$



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Tl}^{+3})}{(\text{Tl}^+)} \quad \text{no sirve para medir pH}$$



$$E = E^\circ + \frac{RT}{6F} \ln (\text{MoO}_4^{2-}) (\text{H}^+)^8$$

Solamente serviría para medir pH si la concentración de  $\text{MoO}_4^{2-}$  fuera conocida y constante.

d)  $E^\circ (\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ . Como el par se arma para diferencia de potencial positiva, la diferencia entre Ered y Eoxid debe ser positivo y el único caso sería el sistema del Talio:

$$E_{\text{pila}} = E^\circ (\text{Tl}^{+3}/\text{Tl}^+) - E^\circ (\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = 1.28 - 0.34 = 0.94 \text{ V}.$$

2)

Para la isoterma de Langmuir;

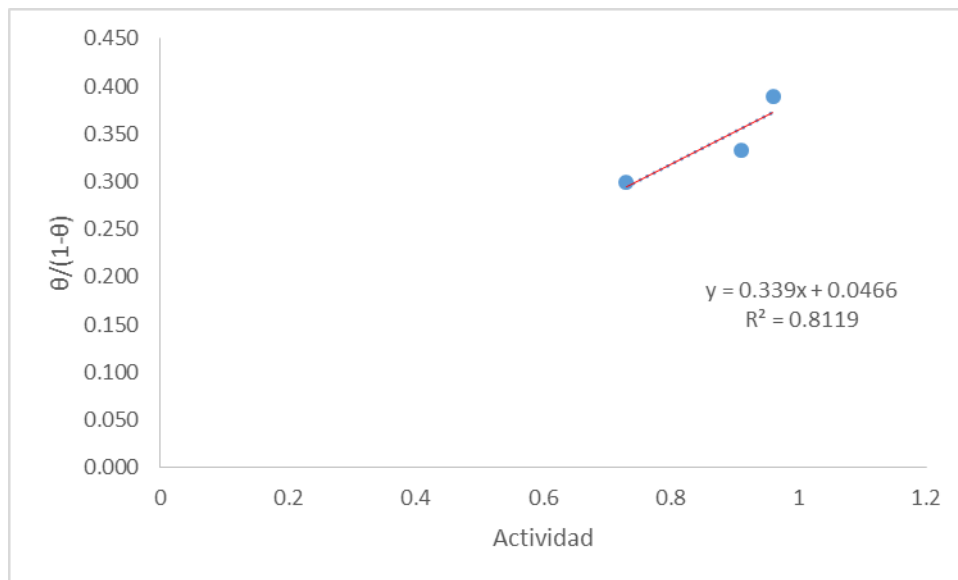
$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_i^\circ \exp\left(-\frac{\Delta \bar{G}_{ads}^\circ}{RT}\right) = a_i^\circ K_{ads} \quad \left(\frac{\theta_i}{1 - \theta_i}\right) = a_i^\circ K_{ads}$$

Conviene graficar  $\left(\frac{\theta_i}{1 - \theta_i}\right)$  contra  $a_i^\circ$ , o directamente con los 3 puntos hacer un incremento restando y se determina  $K_{ads}$  de la pendiente.

$$K_{ads} = 0.339$$

$$K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta \bar{G}_{ads}^\circ}{RT}\right) \text{ entonces a } 298 \text{ K} \quad \Delta \bar{G}_{ads}^\circ = -2.7 \text{ kJmol}^{-1}$$

Debido a que no se ve una linealidad completa (coeficiente de correlación bajo) es seguro que no se cumple un comportamiento langmuiriano en esa región de adsorción.



3)

Ácido sulfúrico la concentración molar es:  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60/98.08/54.35 = 1.13 \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$

60 gr ---- 100 gr/1.84 gr  $\text{cm}^{-3} = 54.35 \text{ cm}^3 = 0.054 \text{ L}$

$$\Lambda = \chi/C = 0.015/1.13 \cdot 10^{-2} = \mathbf{1.33 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

Para calcular la resistencia tengo que determinar aparte la constante de celda desde el NaCl.

NaCl

$$\Lambda = 138.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = \chi/C = \chi/0.01 \cdot 10^{-3} \quad \chi = \mathbf{0.001384 \text{ S cm}^{-1}}$$

Pero la resistividad,  $\rho$ , es el recíproco de la  $\chi$ ,  $1/0.001384 = 722.54 \text{ } \Omega \text{ cm}$

Entonces  $R = \rho L/A$

$$2602 \text{ } \Omega = 722.54 \text{ } \Omega \text{ cm L/A} \quad \text{y así } \mathbf{L/A = 3.6 \text{ cm}^{-1}}$$

Con la cte de celda puedo calcular la resistencia del ácido sulfúrico:

$$\text{Entonces } \mathbf{R = 1/\chi \cdot L/A = 1/0.015 \cdot (3.6) = 240 \text{ } \Omega}$$

NH<sub>4</sub>Br

$R = 381 \text{ } \Omega$  con  $L/A = 3.6 \text{ cm}^{-1}$  despejamos la conductividad;

$$1/\chi = R/(L/A) \quad \text{entonces } \chi = \mathbf{0.00945 \text{ S cm}^{-1}}$$

Finalmente la conductancia molar será;  $\Lambda = \chi/C = 0.00945/0.078 \cdot 10^{-3} = \mathbf{121.14 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$

4)



Para el caso del ánodo debemos calcular el  $E_{j\text{ánódico}}$  para las reacciones de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  y la que presente el menor valor de potencial será la reacción que tenga lugar en el electrodo.



$$E_{j\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{j=0} + \eta_{\text{TC}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{4F} \ln ([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}) + \eta_{\text{TC}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}$$

Teniendo en cuenta los datos de la letra, primero calculamos el  $E_{j=0}$ :  $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V}$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-4.7} \text{ M}$   
 $= 1.995 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ :

$$E_{j=0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 0.952 \text{ V}$$

Luego calculamos el sobrepotencial de transferencia de carga con los datos:  $\beta = 0.5$ ;  $j_0 = 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$  y  $j = 1.5 \text{ A cm}^{-2}$ :

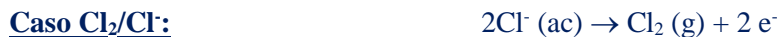
$$\eta_{\text{TC}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = a + b \log (j) \text{ siendo } b = \frac{2.303RT}{(1-\beta)nF} \quad a = -b \log (j_0)$$

$$b = \frac{(2.303 \cdot 8.314 \cdot 298)}{(1-0.5) \cdot 4 \cdot 96500} = 0.030 \text{ V dec}^{-1}$$

$$a = -0.030 \log (1.3 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}) = 0.237 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{TC}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = a + b \log (j) = 0.237 + 0.030 \log (1.5) = 0.242 \text{ V}$$

$$E_{j\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{j=0} + \eta_{\text{TC}} = 0.952 \text{ V} + 0.242 \text{ V} = 1.194 \text{ V} \quad \rightarrow \quad \mathbf{E_{j\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.194 \text{ V}}$$



$$E_{j\text{Cl}_2/\text{Cl}} = E_{j=0} + \eta_{\text{TC}} = E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}} + \frac{RT}{2F} \ln (P_{\text{Cl}_2}/[\text{Cl}^-]^2) + \eta_{\text{TC}(\text{Cl}_2/\text{Cl})}$$

$$E_{j=0} = E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}} - \frac{RT}{F} \ln ([\text{Cl}^-])$$

Teniendo en cuenta los datos de la letra, primero calculamos el  $E_{j=0}$ :  $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}} = 1.36 \text{ V}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0.475 \text{ M}$ ;  $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$ :

$$E_{j=0(\text{Cl}_2/\text{Cl})} = 1.379 \text{ V}$$

Luego calculamos el sobrepotencial de transferencia de carga con los datos:  $\beta = 0.45$ ;  $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  y  $j = 1.5 \text{ A cm}^{-2}$ :

$$\eta_{\text{TC}(\text{Cl}_2/\text{Cl})} = a + b \log (j) \text{ siendo } b = \frac{2.303RT}{(1-\beta)nF} \quad a = -b \log (j_0)$$

$$b = \frac{(2.303 \cdot 8.314 \cdot 298)}{(1-0.45) \cdot 2 \cdot 96500} = 0.054 \text{ V dec}^{-1}$$

$$a = -0.054 \log (10^{-6} \text{ A cm}^{-2}) = 0.324 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{TC}(\text{Cl}_2/\text{Cl})} = a + b \log (j) = 0.324 + 0.054 \log (1.5) = 0.334 \text{ V}$$

$$E_{j_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}} = E_{j=0} + \eta_{\text{TC}} = 1.379 \text{ V} + 0.334 \text{ V} = 1.713 \text{ V} \quad \rightarrow \quad \mathbf{E_{j_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}} = 1.713 \text{ V}}$$

Dado que el  $E_{j_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}} < E_{j_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}}$  la reacción anódica que ocurre en el electrodo es:

