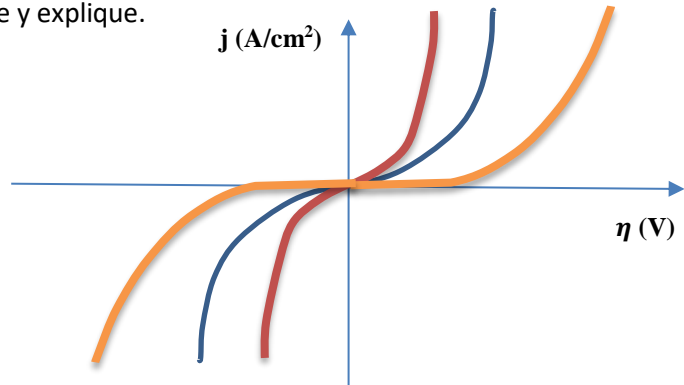


**Pregunta 1.-**

a) Realice el gráfico de **densidad de corriente vs. potencial del electrodo de trabajo ( $E_j$ )** para un electrodo de primera clase y otro para uno de segunda clase, indicando en el mismo el potencial de corriente nula y la densidad de corriente límite.

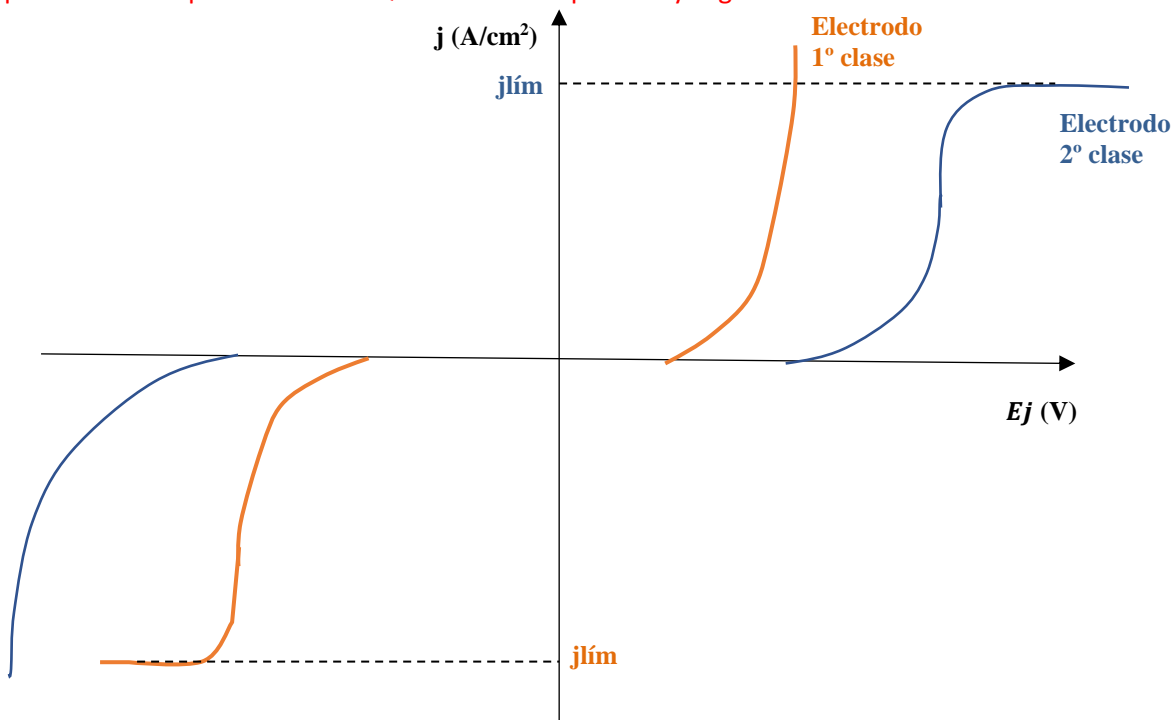
b) En los gráficos de la **parte a)** indique qué ocurre cuando se agita la solución y cuando se aumenta la concentración del electrolito soporte. Justifique y explique.

c) Dado el siguiente gráfico, indique el tipo de control que muestran las tres curvas y escriba la ecuación que relaciona la densidad de corriente con el sobrepotencial. ¿Cuál de las tres curvas elegiría como la que representa a la reacción más eficiente cinéticamente? Justifique su respuesta.



**Resolución**

Se espera que en la parte **a)** realicen el grafico y se den cuenta que no empieza en cero porque es  $E_j$ , por lo que arranca del potencial libre. Que diferencien primera y segunda clase.



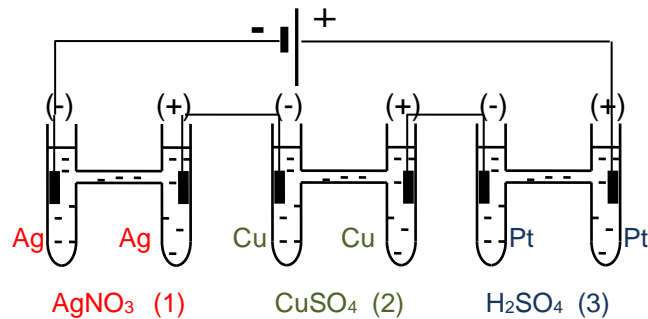
En la parte **b)** simplemente que cuando se agita aumenta en valor absoluto la  $j_{lím}$  y que el electrolito soporte modifica solamente el IR. Se justifica con la ecuación de  $j_{lím}$  y mencionar el IR.

En la parte **c)** es Butler-Volmer,  $j_0$  y mencionar que todas parecen de beta 0.5 porque son simétricas.

$j = j_0 \{ \exp[(1-\beta)nF\eta/RT] - \exp[-\beta nF\eta/RT] \}$  por lo tanto depende de  $j_0$  y cuanto más grande es mayor va a ser la velocidad para el mismo valor de sobrepotencial. Para la misma "energía" gastada voy a obtener una

mayor velocidad de la reacción. La curva que representa a la reacción más eficiente cinéticamente es la roja (bordó).

**Problema 2.-** Dado un sistema compuesto por 3 celdas electroquímicas conectadas en serie como se describe en la figura (todas las soluciones 0.01 M):



a) Calcular la carga eléctrica acumulada en el sistema, si luego de la experiencia se pesa el ánodo de plata y se obtienen 300 mg menos que al principio.

Datos:  $PA_{Ag} = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

b) Determine el número de transporte del  $\text{Cu}^{+2}$  si la concentración final del mismo en el cátodo es de  $9.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  cuyo volumen de semicelda es de 0.10 L (considere como único mecanismo de transporte a la migración).

### Resolución

a)  $1 \text{ mol Ag} = 107.87 \text{ g} = 96500$

$$0.300 \text{ g} = x = 268.4 \text{ C}$$

b)  $n(\text{Cu}^{++})_f = n(\text{Cu}^{++})_o - Q/2F + t_{Cu}Q/2F$

Si el volumen de la semicelda es 0.1 litros

$$\Delta n(\text{Cu}^{++}) = 0.1 \text{ L} (0.00096 - 0.01) \text{ M} = -9.04 \cdot 10^{-4} \text{ moles} = (t_{Cu} - 1) Q/2F$$

$$-9.04 \cdot 10^{-4} = (t_{Cu} - 1) 268.4 / 193000$$

$$t_{Cu} = 0.35$$

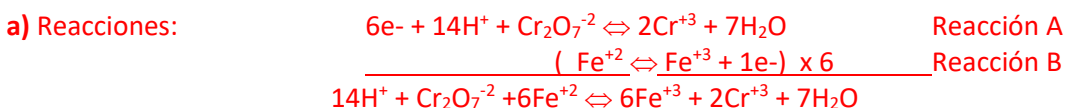
**Problema 3.-** Los iones dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ) son capaces de oxidar a los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{+2}$ ) en medio ácido formándose  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ .

a) Escriba las reacciones electroquímicas involucradas y la reacción global para la celda galvánica.

b) Determinar a  $25^\circ\text{C}$  el rango de pH para el cual la reacción de la celda galvánica es espontánea para todas las concentraciones de iones disueltos iguales a la unidad.

DATOS:  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $E^\circ(\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}) = 1.33 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 0.77 \text{ V}$

### Resolución



b)  $E_A = E^{\circ}_A + \frac{0.059}{6} \log [H^+]^{14} = 1.33 - 0.1377 \text{ pH}$

Porque  $[Fe^{+3}] = [Fe^{+2}] = [Cr_2O_7^{-2}] = [Cr^{+3}] = 1M$

$$E_B = E^{\circ}_B + 0.059 \log [Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = E^{\circ}_B = 0.77 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_A - E_B = 0.56 - 0.1377 \text{ pH}$$

El equilibrio de la celda galvánica corresponde a  $E_{\text{celda}} = 0 \Rightarrow \text{pH} = 4.07$

La reacción será espontánea ( $\Delta G < 0$ ) si  $\text{pH} < 4.07$  porque de esa manera el  $E_{\text{celda}}$  es positivo.

**Problema 4.-** Se estudia la adsorción electroquímica de un ión de estado de oxidación +1 y de actividad 1 sobre un electrodo liso. En condiciones de Langmuir a 293 K se encuentra una energía libre química de adsorción de  $\Delta G^{\circ}_{ads} = -19.56 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

Un estudio pormenorizado muestra los siguientes valores de densidad superficial de carga ( $\sigma$ ,  $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ) en función del potencial ( $E$ , mV) vs. electrodo normal de hidrógeno a 293 K. El valor máximo de saturación alcanzado es  $245 \mu\text{C cm}^{-2}$  a 100 V con transferencia de electrones también unidad.

$\sigma$	208.2	183.3	161.5	140.4	118.7	100.1	84.2	63.8
$E$	0.19	0.202	0.211	0.221	0.232	0.241	0.25	0.26

En el centro de la superficie del electrodo ocurre una acumulación de iones que determina una interacción lateral considerable.

(a) Explicar las diferencias entre una isoterma de Langmuir y de Frumkin.

(b) Evaluar la validez de la aplicación de una isoterma de Frumkin a 293 K con esos datos y calcular la energía libre química de adsorción a recubrimiento nulo  $\Delta G^{\circ}_{ads, \theta=0}$  y el factor de interacción lateral,  $g$ , indicando su significado según el signo.

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

### Resolución

(a) La **isoterma de Langmuir** considera que no hay interacciones entre las especies adsorbidas o entre éstas y la superficie, esto permite suponer que  $\Delta \bar{G}^{\circ}_{ads}$  se mantiene constante a lo largo de la adsorción desde su valor inicial hasta la saturación:

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

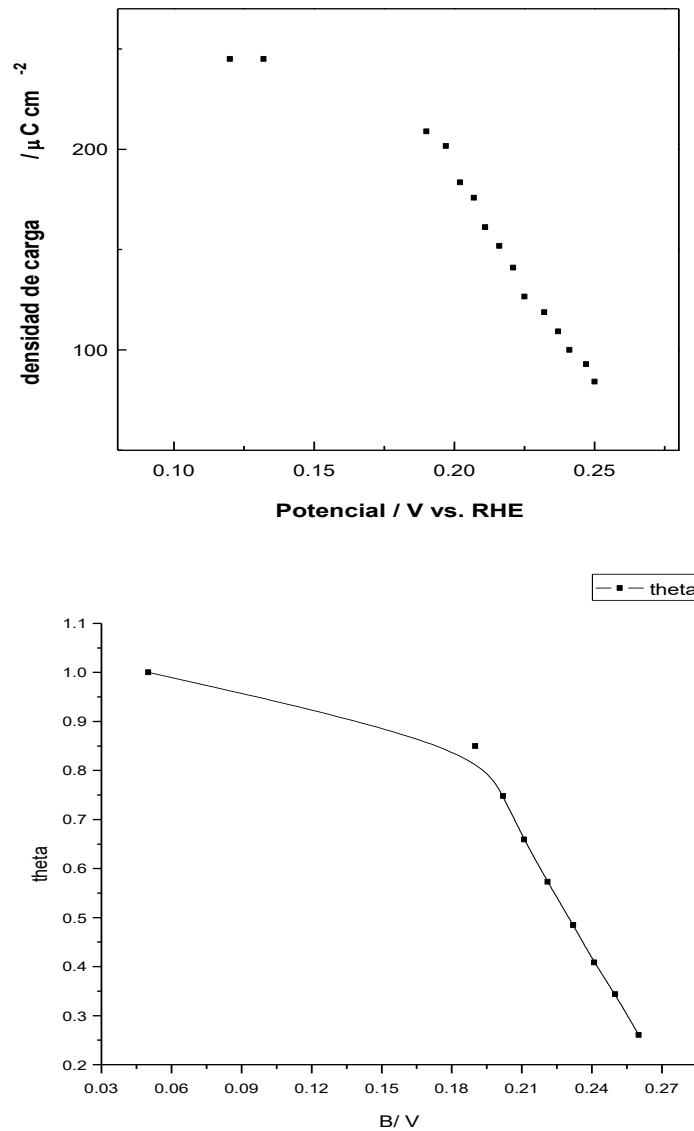
Por otro lado la **isoterma de Frumkin** considera que las especies adsorbidas interaccionan lateralmente atractiva o repulsivamente entre sí.

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

siendo  $g$  el coeficiente de interacción lateral.  $g$  es negativo para especies superficiales que se atraen entre sí y positivo para una interacción lateral repulsiva.

La isoterma de Langmuir es un proceso límite de la isoterma de Frumkin para  $g = 0$  o recubrimientos superficiales despreciables ( $\theta_i \rightarrow 0$ ).

(b) Los valores de theta se calculan dividiendo las densidades de carga con respecto a la de saturación a 0.05 V;  $245 \mu\text{C cm}^{-2}$



Isoterma de Frumkin

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = a_i^o \cdot \exp\left[-\frac{(\Delta\bar{G}_{ads,\theta=0}^o + g\theta_i)}{RT}\right]$$

Tomando logaritmos:

$$-\ln\left(\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right) - \frac{g\theta_i}{RT} = -\ln a_i^o + \frac{\Delta\bar{G}_{ads,\theta=0}^o}{RT} = -\ln a_i^o + \frac{\Delta G_{ads,\theta=0}^o + nFE}{RT}$$

Y para actividad unidad:

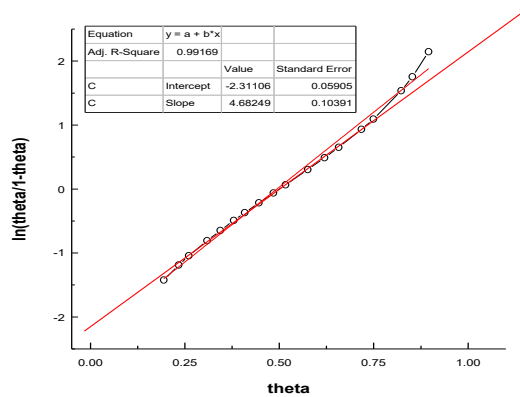
$$-\ln\left(\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right) - \frac{g\theta_i}{RT} = \frac{\Delta G_{ads,\theta=0}^o}{RT} + \frac{nFE}{RT}$$

Con  $\Delta G_{ads,\theta}^o = \Delta G_{ads,\theta=0}^o + g\theta_i$

Para elegir la isoterma debemos de estudiar la linealidad de la gráfica;  $\ln\left(\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right)$  vs.  $\theta_i$

Así que veremos como da la misma que se cumple entre 0.25 y 0.75 de recubrimiento y de la pendiente (g/RT) se calcula el factor “g” porque en ella es cte.

Pendiente es  $4.68 = g/RT$  entonces  $g = 11595.03 \text{ J mol}^{-1}$



Como el valor del factor “g” es positivo podemos decir que hay repulsión entre los iones.

Ahora sustituyendo con cualquier valor en la ecuación:  $-RT \ln\left(\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right) - g\theta_i - nFE = \Delta G_{ads,\theta=0}^o$

Obtenemos el valor de  $\Delta G_{ads}$  a recubrimiento nulo.

$$\Delta G_{ads}^o = -20.12 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Dentro del error de los mínimos cuadrados podrían coincidir los valores de las energías libre de adsorción y se podría cumplir cualquiera de las 2 isothermas indistintamente.

---