

EXAMEN DE FISICOQUIMICA DE INTERFASES

11 de febrero de 2026

Nombre:

CI:

Pregunta 1.- a) Se desea medir el grado de disociación de un electrolito potencial en un medio acuoso (AB_2). Indicar el método experimental y los cálculos para llegar a ello.

b) Vincule la forma de la constante de equilibrio de AB_2 con la conductancia molar (Λ) del electrolito y su valor de dilución infinita (Λ_0). ¿Podría calcular el valor de la conductancia molar límite y el de la constante de equilibrio?

Pregunta 2.- Los aminoácidos son capaces de adsorberse y oxidarse electroquímicamente sobre metales. Para el caso de la glicina (NH_2CH_2COOH), los productos de oxidación en medio ácido son anhídrido carbónico y amoníaco.

a) Formule la electrooxidación de la glicina en un metal (M) igualando la ecuación correspondiente.

b) Grafique la densidad de corriente en función del potencial de oxidación para el proceso.

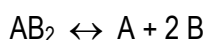
Pregunta 3.- a) Definir doble capa eléctrica. Explicar el modelo de la capa rígida y la capa difusa.

b) Establecer los parámetros característicos que la definen en cada teoría; potenciales, cargas, capacidades, etc.

Problema 4.- Se electroliza entre electrodos de metales nobles una solución acuosa que contiene iones M^{2+} (donde M^{2+} responde a un ión metálico) de concentración 1 mM y ácido sulfúrico de pH = 3.0 a 25°C. Los parámetros de Tafel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno y oxígeno sobre el metal noble en las condiciones de experiencia son: $a_H = -0.09$ V y $b_H = -0.06$ V, y $a_O = 0.12$ V y $b_O = 0.18$ V, respectivamente. Considere que el sobrepotencial de activación para el electrodepósito de M es despreciable frente al de desprendimiento de hidrógeno a 0.1 mA cm⁻². Suponer en todos los casos que el único tipo de sobrepotencial importante es el de transferencia de carga, que todos los coeficientes de actividad son iguales a la unidad y que la presión para el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno es igual a la atmosférica. Establecer el par de reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo; a) depósito de M y liberación de oxígeno o b) liberaciones de hidrógeno y oxígeno simultáneamente. Determinar por cálculos cuál de los 2 opciones es la correcta.

Datos: $E^\circ(M^{2+}/M-ENH) = -0.433$ V, $E^\circ(H_2O/O_2-ENH) = 1.229$ V, $R = 8,314$ J / mol K, $F = 96500$ C / mol

Pregunta 2		Pregunta 2		Pregunta 3		Problema 4	Total
a	b	a	b	a	b		

Resolución:

$$K = (C\alpha) (2C\alpha)^2 / C(1-\alpha) = 4 C^2\alpha^3/(1-\alpha)$$



Suponiendo válida la aproximación de Arrhenius se cumple que:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0$$

$$\text{Así se llega a que: } 1/\Lambda = 1/\Lambda_0 + 4C\Lambda^2/K\Lambda_0^3$$

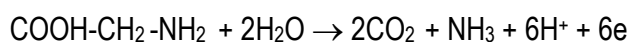
Graficando $1/\Lambda$ vs. $C\Lambda^2$ de la ordenada en el origen calculamos Λ_0 y con ese valor de la pendiente el valor de K .

Resolución:

a) j_{lim} es la densidad de corriente límite de la reacción de oxidación del aminoácido para agitación constante del electrolito. Es la máxima corriente eléctrica que puede originar la reacción electroquímica.

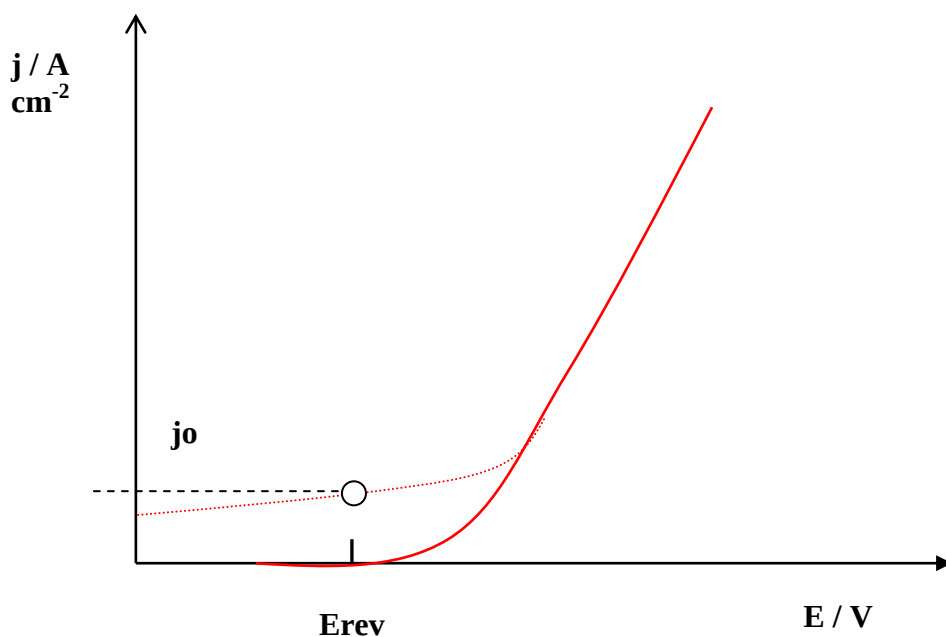
La oxidación del aminoácido sobre el metal establece:

M



E_{rev} es el potencial de circuito abierto de la reacción.

El mismo se encuentra definido por la ecuación de Nernst. Es el mínimo potencial que debemos de desarrollar para que ocurra la reacción fuera del equilibrio. Se muestra j_0 pero no hay j_{lim} pues se desprenden gases.



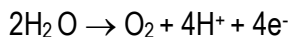
Resolución

1) En el ánodo puede ocurrir solamente la liberación de oxígeno, mientras que en el cátodo tanto la liberación de hidrógeno como el electrodeposición de M.

Cátodo



Ánodo



Hay que estudiar qué tipo de reacciones pueden ocurrir a $j = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$ utilizando los parámetros de transferencia de carga dados en la letra para oxígeno e hidrógeno. Para ello, calculo la diferencia de potencial a aplicar (V) para cada uno de los casos (depósito de M y desprendimiento de O_2 , y por otro lado desprendimiento de H_2 y de O_2) y elijo la diferencia de potencial menor.

depósito de M y desprendimiento de O_2

$$\begin{aligned} V_1 &= (E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - E_{\text{M}^{+2}/\text{M}})_{j=0.1} = 1.229 - 0.059\text{pH} + 0.12 + 0.18 \log(0.1) + 0.433 + (0.059/2)\log(\text{M}^{2+}) = \\ &= 1.229 - [0.059(3)] + 0.12 + 0.18 [\log(0.1)] + 0.433 + (0.059/2)\log(0.001) = \mathbf{1.689 \text{ V}} \end{aligned}$$

desprendimiento de H_2 y de O_2

$$V_2 = (E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2})_{j=0.1} = 1.229 - 0.059\text{pH} + 0.12 + 0.18\log(0.1) + 0.059 \text{ pH} + 0.09 + 0.06\log(0.1) = \mathbf{1.199 \text{ V}}$$

Por lo tanto como $V_1 > V_2$ ocurren las **reacciones de desprendimiento de H_2 y O_2 a $j = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$**
