

Nombre:

Cédula:

Pregunta 1. a) Se dispone de una membrana intercambiadora de aniones, explicar la formación de una doble capa rígida para la misma con una solución que contiene cloruro de potasio. ¿Qué propiedades son las que definen la formación de la misma?

b) Establecer del lado de la solución la formación de la capa difusa para el ejemplo anterior indicando las variables dependientes del proceso de su formación.

Problema 2.

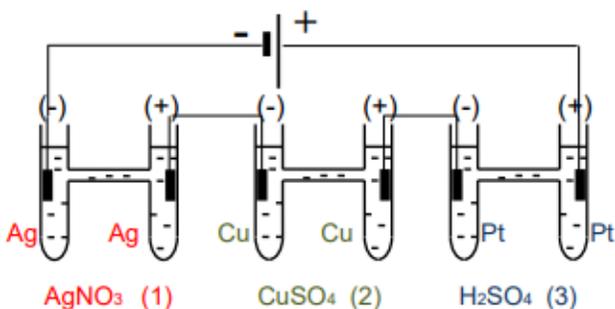
Una solución 0.01 M en $\text{CaCl}_{2(\text{ac})}$ (electrolito fuerte) tiene una conductancia molar de $240\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$

a) Calcular la conductividad del $\text{CaCl}_{2(\text{ac})}$ si la del agua es despreciable.

b) Si se duplica la concentración de $\text{CaCl}_{2(\text{ac})}$, indicar si los nuevos valores de conductancia molar son menores o mayores que los originales. Justifique mediante ecuaciones y calcule la nueva conductancia molar sabiendo que la pendiente de Kohlrausch es $\mathbf{A}=1000$ en unidades coherentes, siendo constante con la concentración.

Problema 3.

Se dispone del siguiente dispositivo de tres celdas electroquímicas para calcular en número de transporte del Cu^{2+} . Las soluciones de cada celda poseen una concentración de 0.01M. Luego de la experiencia se observa en la celda (1) una disminución de 0.250 g en el ánodo de Ag.



a) Calcular la carga Q acumulada.

b) Escribir el balance de masas para Cu^{2+} en el cátodo de la celda (2).

c) Una vez finalizada la experiencia se obtiene en el cátodo una concentración final de Cu^{2+} de $8.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Teniendo en cuenta que el volumen de semicelda en todos los casos es de 0.10L, calcular el número de transporte.

d) Escribir las reacciones en la celda (3).

Considerar la migración como único mecanismo de transporte.

Datos: $PA_{\text{Ag}}=107.87\text{g/mol}$ $F=96500\text{C/mol}$

Problema 4

Una muestra de agua natural contiene $\text{SrSO}_{4(\text{ac})}$ 1 mM que para evitar su precipitación se acidifica a $\text{pH}=0$. Al realizar una electrólisis entre electrodos de paladio se produce el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo.

a) Si a ese pH la pendiente de Tafel, **b**, para el hidrógeno es -0.118Vdec^{-1} y la constante **a** (ordenada en el origen) es -0.402V , determine j_0 (mAcm^{-2}) para dicha reacción a 25°C .

b) Si la solución anterior se lleva a un pH mayor para evitar el desprendimiento de hidrógeno, se observa un depósito de estroncio, que se utiliza para purificar dicha agua. Determine el potencial del electrodo Sr^{2+}/Sr a la corriente de trabajo si para esa reacción se conoce que;

$$E^0(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}) = -2.89\text{V}; j_0=0.050\text{mAcm}^{-2}; (\partial\eta/\partial\log j)_{\text{T}} = -0.06\text{Vdec}^{-1}$$

Considere que los fenómenos de transferencia de carga son los únicos determinantes del proceso y que la densidad de corriente de trabajo es $j=100.0\text{mAcm}^{-2}$. Utilizar j solo en mAcm^{-2}

Nombre:

Cédula:

Resolución:

Problema 2

a) La conductividad es una propiedad aditiva por lo que se puede plantear lo siguiente:

$$X_{\text{solución}} = X_{\text{CaCl}_2} + X_{\text{agua}}$$

Como la conductividad del agua es despreciable:

$$X_{\text{solución}} \approx X_{\text{CaCl}_2}$$

$$X_{\text{solución}} = C_{\text{solución}} \Lambda$$

$$C_{\text{solución}} = \frac{0,01 \text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\Lambda_{\text{solución}} = 240 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Entonces

$$X_{\text{solución}} = X_{\text{CaCl}_2} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \times 240 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

b) Se plantea la Ley de Kohlrausch para la concentración inicial: $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C}$

Se puede hallar Λ_0 para la concentración inicial:

$$\Lambda_0 = \Lambda + A\sqrt{C} = 240 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} + 1000\sqrt{10^{-5} \text{ mol/cm}^3} = 243,2 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Al duplicarse la concentración de $\text{CaCl}_{2(\text{ac})}$ entonces $C' = 2C = 2 \times 10^{-5}$,

$$\Lambda' = \Lambda_0 - A\sqrt{2C}$$

$$\Lambda' = 243,2 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} - 1000\sqrt{2 \times 10^{-5}} = 238,7 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Problema 3

a) Según ley de Faraday un mol de cualquier sustancia produce una carga de 96500C

Tengo 0.250g de Ag consumidos en la reacción y el $P_{\text{Ag}} = 107.87 \text{ g/mol}$, por lo que puedo calcular los moles de Ag involucrados en la reacción y con ellos la carga.

$$1 \text{ mol de Ag} \rightarrow 107.87 \text{ g Ag} \rightarrow 96500 \text{ C}$$

$$0.250 \text{ g Ag} \rightarrow X \text{ C} \rightarrow X = (0.250 \text{ g} \times 96500 \text{ C}) / 107.87 \text{ g} = 223.65 \text{ C}$$

Q=223.65 C

b) Balance de masas para Cu^{2+} en el cátodo

Cátodo:

. reacción de reducción $\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{2(\text{s})}$ por lo que los Cu^{2+} se consumen en la reacción

. carga negativa por lo que los Cu^{2+} se transportan hacia el cátodo

$$n f (\text{Cu}^{2+}) = n i (\text{Cu}^{2+}) - (Q/nF) + t_{\text{Cu}^{2+}} (Q/zF)$$

Nombre:

Cédula:

$$\begin{aligned}
 c) \quad n f(\text{Cu}^{2+}) &= n i(\text{Cu}^{2+}) - (Q/nF) + t_{\text{Cu}^{2+}} (Q/zF) \\
 n f(\text{Cu}^{2+}) - n i(\text{Cu}^{2+}) &= (t_{\text{Cu}^{2+}} - 1) (Q/2F) \\
 0.1 \text{ L} (8.5 \cdot 10^{-4} \text{ M} - 0.01 \text{ M}) &= (t_{\text{Cu}^{2+}} - 1) (223.65 \text{ C}/193000 \text{ Cmol}^{-1}) \\
 -9.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 1.16 \cdot 10^{-3} &= (t_{\text{Cu}^{2+}} - 1) \\
 -0.79 + 1 &= t_{\text{Cu}^{2+}} = \mathbf{0.21}
 \end{aligned}$$

Problema 4:

- a) Para el caso de desprendimiento de hidrógeno:

$$\text{Tafel: } \eta = a + b \log(j)$$

$$a = -b \log j_0 = -0.402 \text{ V}$$

$$b = (\partial \eta / \partial \log j) = -0.118 \text{ V década}^{-1}$$

$$\text{Despejando: } a/-b = \log(j_0) \rightarrow \log(j_0) = (-0.402 \text{ V} / -0.118 \text{ V}) = 10^{0.394} \rightarrow \mathbf{j_0 = 0.394 \text{ mAcm}^{-2}}$$

- b) Fuera de equilibrio para el depósito de calcio a ese pH se cumple:
- $E_j = E_{j=0} + \eta_{\text{cat}}$

Con la ecuación de Nernst, podemos obtener el potencial reversible:

$$E_{j=0}(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}) = E^0(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}) + \frac{RT}{2F} \ln[0.001] = E^0(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}) + 0.059/2 \log[0.001] = \mathbf{E_{j=0}(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}) = -2.979 \text{ V}}$$

Por otro lado:

$$\log j_{j=0} = \log(0.05) = -1.30$$

Usando la expresión de Tafel para $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$:

$$\eta = -0.06 \log j - 0.06 \log j_0 = -0.12 - 0.06(-1.30) = -0.198 \text{ V}$$

Entonces:

$$\mathbf{E_j(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}) = -2.979 \text{ V} - 0.198 \text{ V} = -3.177 \text{ V}}$$