

TAREA TEÓRICA 4

1.- Graficar las curvas intensidad de corriente vs. potencial para los sistemas electroquímicos;

i) $Cr_2O_7^{-2} (ac)/Cr^{+3} (ac)$ sobre Pt;

ii) $H^+ (ac)/H_2(g)$ sobre Pt;

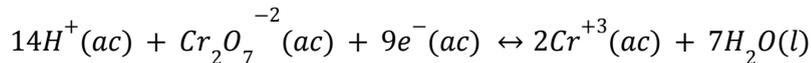
iii) $AgI(s)/Ag(s)$ sobre Ag(s)

$$E^0(Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}) = 1.33 V ; E^0(AgI/Ag) = -0.15 V$$

a) Señalar en las curvas el potencial reversible, la corriente de intercambio, el factor de simetría y las corrientes límite en el caso que corresponda.

b) Indicar en cada caso cómo se afectan las curvas por una agitación constante de la solución.

i) Para el primer sistema nos encontramos frente al siguiente equilibrio



Donde coexisten dos especies solubles con carga Cr^{+3} y $Cr_2O_7^{-2}$, a altos potenciales los dos sentidos de la reacción estarán controlados por transferencia de masa, debido a que los iones se deben transportar a la interfase de Platino para reaccionar y por lo que habrá dos intensidades de corriente límite. Esto se debe a que a elevados potenciales la reacción termina siendo más rápida que el transporte de los iones y la velocidad de la reacción electroquímica estará condicionada primordialmente por dicho transporte.

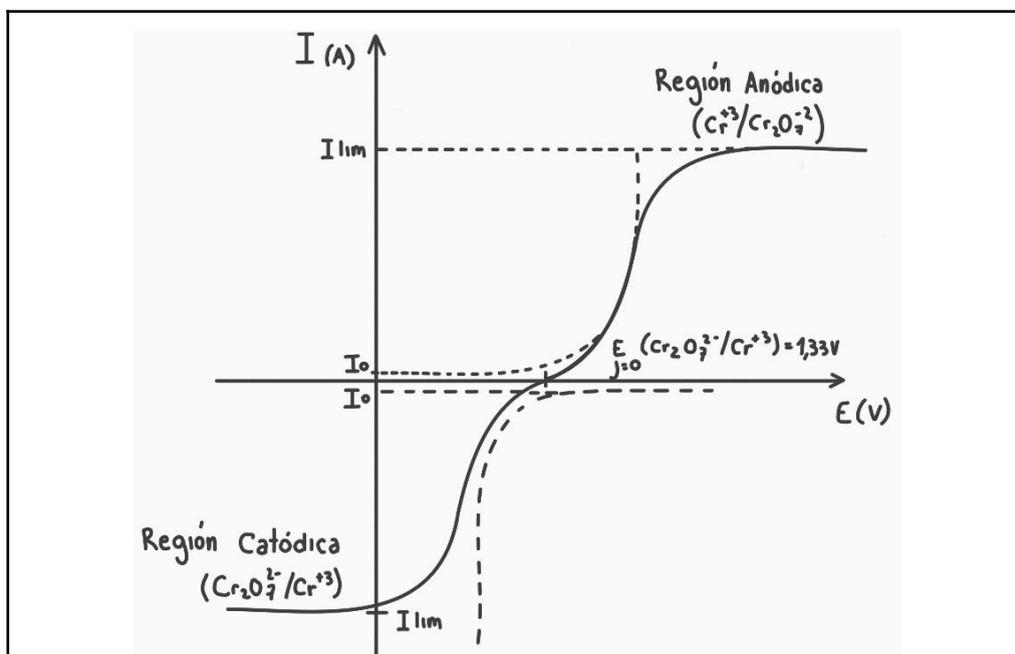
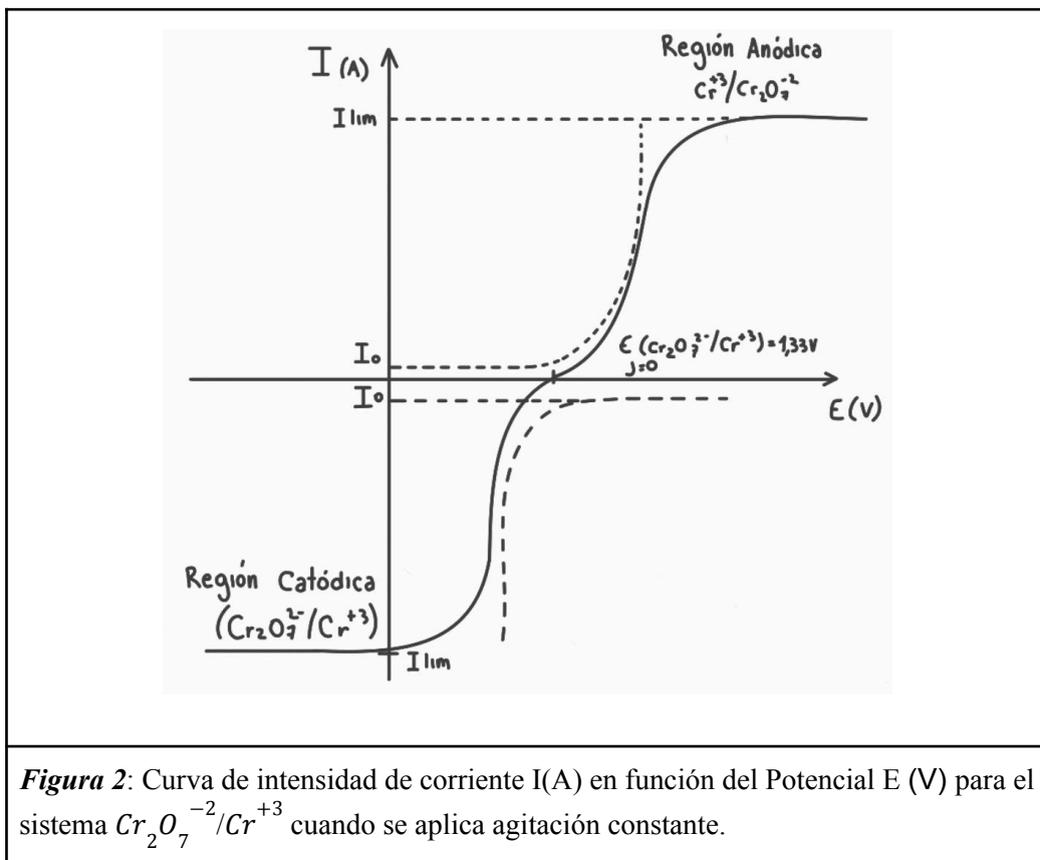


Figura 1: Curva de intensidad de corriente $I(A)$ en función del Potencial $E (V)$ para el sistema $Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}$

Cada región de la curva se asemeja a una exponencial, cuyo valor de ordenada, cuando la corriente neta es cero, se corresponde a la corriente de intercambio. Esta última, es el mínimo valor de corriente asequible, cuando nos encontramos en condiciones reversibles y la velocidad de reacción es igual en ambos sentidos.

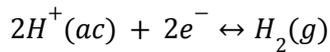
Respecto a la intersección con el eje horizontal, esta se reconoce como el potencial reversible, a intensidad neta nula. Asumiendo que el sistema se encuentra en condiciones estándar de concentración 1 M para los dos iones, el potencial reversible será el estándar de la reacción.

Si se agrega un fenómeno de convección forzada se aumentará el valor absoluto de la intensidad de corriente límite, puesto que la agitación permite el transporte convectivo de los iones hacia la interfase y se disminuye el espesor de la capa de difusión.

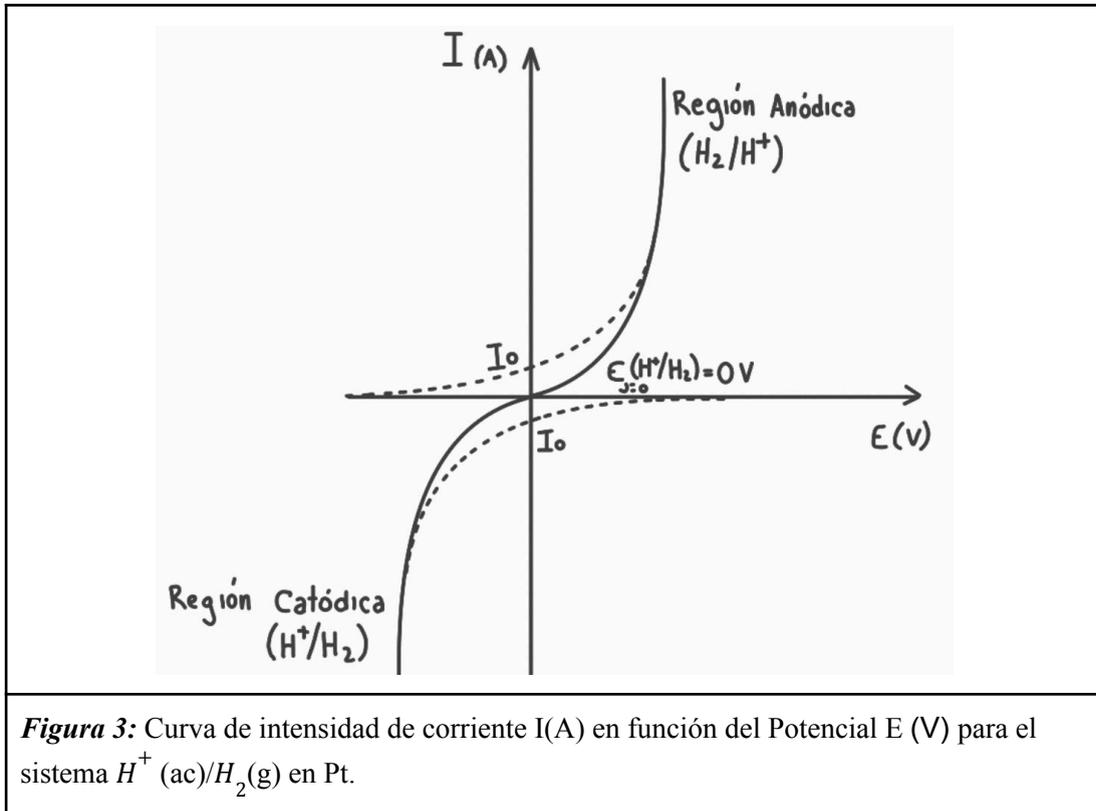


Como se aprecia en la figura anterior, la corriente límite del sistema aumenta en valor absoluto para ambas regiones, catódica y anódica, por lo que es posible aplicar un mayor número de intensidades de corriente sin que la transferencia de masa limite completamente la velocidad de la reacción electroquímica.

ii) En este segundo sistema el equilibrio es el siguiente



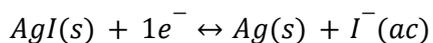
Los gases generalmente no muestran intensidades de corriente límite, por lo que el proceso será de transferencia de carga puramente. La agitación constante no debería mostrar cambios significativos en la curva, puesto que el sobrepotencial por transferencia de masa es despreciable.



Como en el sistema anterior, si se superpone la exponencial correspondiente e identifica la intersección con el eje de corriente, se puede conocer la intensidad de corriente de intercambio. Dicha intensidad corresponde al mínimo valor de corriente obtenible del sistema desde en condiciones reversibles, cuando la transferencia de carga ambos sentidos es a igual velocidad y las cargas en exceso tanto en el platino (electrones) como en disolución (protones) tienen un valor equivalente.

Respecto al potencial reversible a corriente neta nula, la intersección con el eje de potencial, se asume que el electrodo se encuentra en condiciones estándar de concentración 1 M para el protón y presión parcial de Hidrógeno 1 atm., por lo que se corresponde con el potencial estándar de la reacción (0 V, por convención).

iii) El último sistema a analizar es el siguiente



En este caso hay un precipitado AgI , formado por la unión de $Ag(s)$ e $I^-(ac)$, por lo tanto hay una corriente límite causada por un proceso de transferencia de masa del ion. El ion debe ser transportado desde el seno de la solución al electrodo de plata, de forma tal que se obtenga AgI y se libere un electrón. Este control por transferencia de masa se aplica a la rama anódica, puesto que para que AgI

se obtenga el ion Yoduro se debe transportar al electrodo y en la rama catódica correspondiente al ion, puesto que una vez liberado, el mismo se debe alejar de la interfase para poder generar más Yoduros.

La región catódica de la plata no establece una densidad de corriente límite, puesto que la misma ya se encuentra en la interfase y no se debe transportar, su curva tenderá al menos infinito, siguiendo el ordenamiento de la Ecuación de Butler-Volmer.

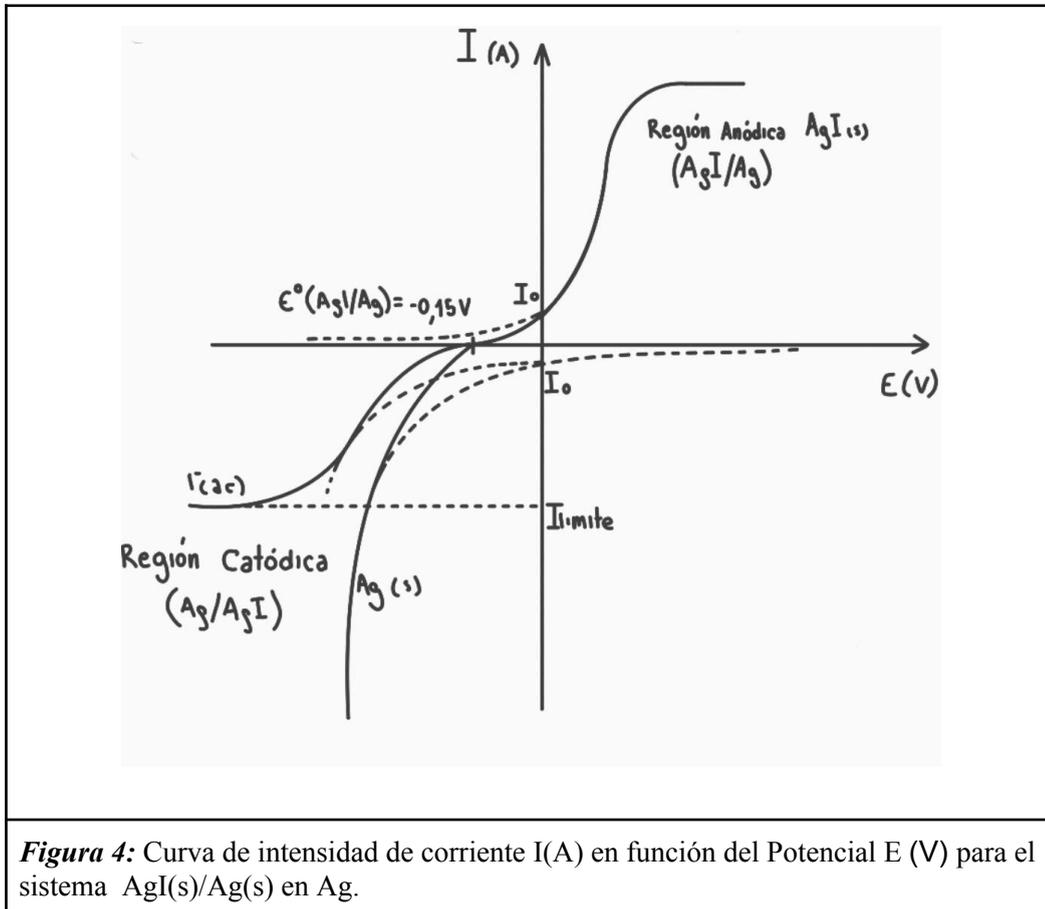
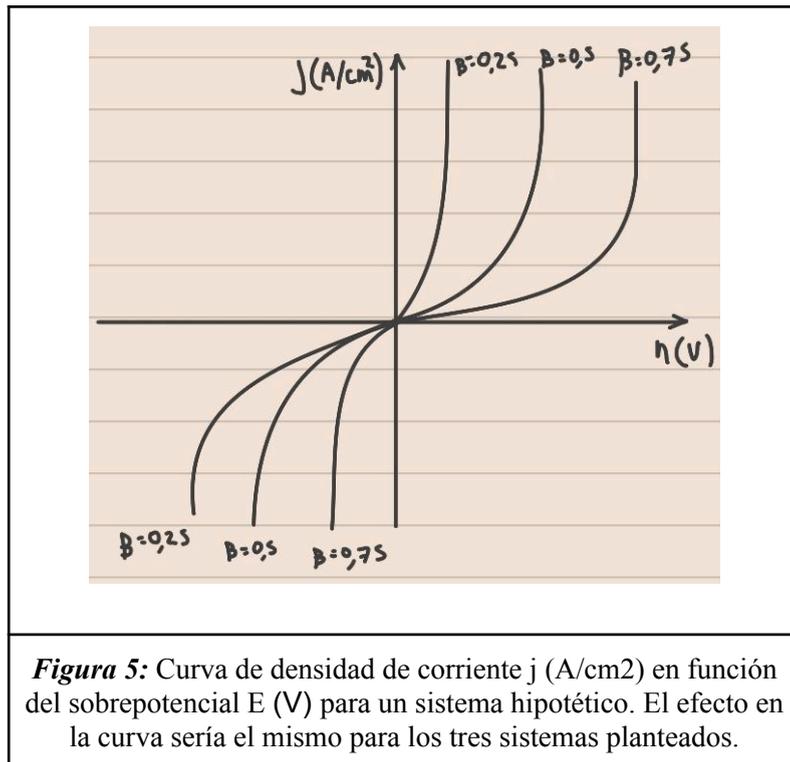


Figura 4: Curva de intensidad de corriente $I(A)$ en función del Potencial $E(V)$ para el sistema $AgI(s)/Ag(s)$ en Ag .

Se puede apreciar en la figura que tanto la rama anódica como la catódica del Yoduro a potenciales extremos se ve controlada por transferencia de masa y por lo tanto muestran una intensidad límite. La rama correspondiente a la plata no tiene un control por sobrepotenciales de transferencia de masa, puesto que la misma ya se encuentra en el electrodo.

También se aprecian las corrientes de intercambio, como la intersección de las exponenciales semejantes a las curvas. Respecto al potencial reversible a corriente neta nula, la intersección con el eje horizontal, se asume que el sistema se encuentra en condiciones estándar de concentración 1 M, por lo que se corresponde con el potencial estándar de la reacción (-0,15 V).

Finalmente, respecto al factor de simetría, su efecto se puede apreciar en ambas regiones, anódica y catódica, para los tres sistemas planteados. Si el factor de simetría β se encuentra entre 0 y 0,5, se favorecerá la reacción de oxidación y, para determinado sobrepotencial, la densidad de corriente será mayor en la región anódica que en la catódica. Lo contrario sucede cuando β se encuentra entre 0,5 y 1, la rama con más contribución será a catódica. En el caso de que el factor de simetría sea 0,5, la contribución es la misma para ambas ramas y las curvas son simétricas.



2.- a) El caudal sanguíneo es la cantidad de sangre liberada (en cm^3) por el corazón en la aorta por minuto. Se calcula dividiendo el volumen sistólico que el ventrículo expulsa en cada latido entre la frecuencia cardíaca. Si el volumen sistólico es de 61 cm^3 y la frecuencia cardíaca 74 latidos por minuto, calcule el caudal.

$$\text{Caudal} = \frac{\text{Volumen sistólico}}{\text{Frecuencia cardíaca}} = \frac{61\text{ cm}^3}{74\text{ min}^{-1}} = 0.82\text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$$

b) Similarmente se puede medir la velocidad del flujo sanguíneo a través de ese caudal, por lo que si el radio del vaso es 0.5 cm , estime dicho valor.

$$\text{Caudal} = \text{Velocidad} \cdot \text{Área de sección}$$

$$V = \frac{Q}{A} = \frac{0.82\text{ cm}^3/\text{min}^{-1}}{\pi(0.5\text{ cm})^2} = 1.04\text{ cm}/\text{min} = 1.7 \times 10^{-4}\text{ m}/\text{s}$$

c) Si la sangre se empieza a “endurecer” a consecuencia de un aumento de viscosidad por mal funcionamiento circulatorio se forman coágulos por adherencia de plaquetas hasta saturación (concentración 1 M , $10^{-3}\text{ mol cm}^{-3}$). Considere que se acumulan cargas superficiales estableciendo un efecto migratorio moviendo cargas de valor $Z=+1$. Evaluar el flujo sanguíneo si la movilidad del coágulo cargado es cerca de $10^{-4}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Considere despreciable la difusión frente a la migración si el cambio del potencial con el radio es $dV/dr = 104\text{ V cm}^{-1}$ y la caída de presión arterial debida a la circulación (p) es de 130 mm Hg .

Datos:

Juliana González

Fisicoquímica de interfases 2024

$$[] = 1M = 10^{-3} \text{ mol/cm}^{-3} \quad Z = + 1 \quad uz \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \frac{dV}{dr} = 104 \text{ Vcm}^{-1}$$

$$\Delta P = 130 \text{ mmHg} = 0.171 \text{ atm} \quad 1 \text{ atm} \sim 760 \text{ mm Hg}$$

$$\eta(36.5^\circ \text{C}) = 0.040 \text{ Poise} = 0.040 \text{ Pa.s} = 3.9476938 \times 10^{-8} \text{ atm.s}$$

El movimiento de coágulos sanguíneos genera un efecto migratorio de deslocalización de cargas, lo que conduce a un campo eléctrico y un potencial de flujo. Conociendo el cambio de potencial respecto al radio, la concentración y movilidad del coágulo, es posible calcular la densidad de corriente de migración, asumiendo que es aplicable la ley de Ohm. No obstante, se deberían considerar las interacciones entre los iones, viscosidad y diferencias de presión asociadas al fenómeno. Empleando la ecuación de Nernst-Planck, para fenómeno puramente eléctrico donde aparece una densidad de corriente electroosmótica, sin difusión.

$$j_{mig} = \frac{Z \cdot F \cdot \Delta P \cdot r \cdot C}{2\eta} + Z \cdot F \cdot u \cdot C \frac{\delta\Delta\phi}{\delta x}$$

$$j_{mig} = \frac{1.96500 \text{ A.s/mol} \cdot 0.171 \text{ atm} \cdot 0.5 \text{ cm} \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3}{2 \cdot 3.9476938 \times 10^{-8} \text{ atm.s}}$$

$$+ 96500 \text{ A.s/mol} \cdot 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3} \cdot 104 \text{ V.cm}^{-1}$$

$$j_{mig} = 104.500.987,7 \text{ A/cm}^2$$

Una vez calculada la densidad de corriente, se puede calcular el flujo sanguíneo de acuerdo a la ley de Faraday que cumple lo siguiente.

$$j_{mig} = Z \cdot F \cdot J$$

Siendo J el flujo, podemos calcular el flujo sanguíneo

$$J = \frac{j_{mig}}{Z \cdot F} = \frac{104.500.987,7 \text{ A/cm}^2}{1.96500 \text{ C/mol}} = \frac{104.500.987,7 \text{ A/cm}^2}{1.96500 \text{ (A.s)/mol}}$$

$$J = 1082,9 \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$$