

Pregunta 1.-

a) Dibuje el gráfico de **densidad de corriente vs. potencial del electrodo de trabajo (E_j)** para un *electrodo de cuarta clase redox* y otro de *gases*, indicando en el mismo: el potencial de corriente nula y la densidad de corriente límite para cada caso. Las reacciones se consideran que ocurren en presencia de un electrolito soporte.

Datos: $E_j=0$ (Electrodo 4º clase redox) = 0.235 V

$E_j=0$ (Electrodo 4º clase gases) = 0.314 V

b) En los gráficos de la **parte a)** indique que ocurre cuando se agita la solución y cuando se aumenta la concentración de los iones de un electrolito soporte. Justifique mediante ecuaciones y explique.

Resolución Pregunta 1.-

a) En el gráfico para un electrodo de 4º clase redox se observa una curva típica con un inicio con transferencia de carga, luego control mixto y finalmente se observa jím que implica transferencia de masa pura.

En el gráfico para un electrodo de 4º clase de gases se observa un control por transferencia de carga pura.

b) Cuando se agita la solución aumenta en valor absoluto la jím, y al aumentar la concentración del electrolito soporte se modifica solamente el IR. Se justifica con la ecuación de jím y mencionar el IR.

Ejercicio 2.- Una disolución ácida de pH 4.70 contiene 0.475 moles por litro de LiCl y se electroliza en un dispositivo de Hittorf para determinar el número de transporte de sus iones. La celda posee ánodo y cátodo de oro como electrodos inertes. El anolito, luego de la electrólisis, posee $2.75 \cdot 10^{-3}$ moles de H^+ y 0.473 moles de Li^+ por litro de la disolución.

Plantee los balances en el anolito para todas las especies iónicas presentes y calcule el número de transporte para el Li^+ y el Cl^- . Considere que la migración de H^+ a ese pH es despreciable frente a Li^+ y Cl^- , y que la única reacción anódica que ocurre es la descomposición de agua.

Datos: $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Resolución Ejercicio 2.-**Anolito (+)**

Balance de masa para Cl^- :

$$n_{fCl^-} = n_{oCl^-} + t_{Cl^-} (Q/F)$$

Como los datos que nos brinda la letra del ejercicio corresponden a H^+ y Li^+ , utilizamos estos datos para despejar la carga (Q) y el número de transporte del litio (t_{Li^+}) y del cloro (t_{Cl^-}).

Balance de masa para H^+ :

$$n_{fH^+} = n_{oH^+} + (Q/F)$$

$$2.75 \cdot 10^{-3} = 10^{-4.7} + (Q/F) \quad \Rightarrow (Q/F) = 2.73 \cdot 10^{-3}$$

Balance de masa para Li⁺:

$$n_{fLi^+} = n_{oLi^+} - t_{Li^+} (Q/F)$$

$$0.473 = 0.475 - t_{Li^+} (Q/F) \quad \Rightarrow \quad t_{Li^+} = 0.733$$

$$t_{Cl^-} + t_{Li^+} = 1 \quad \Rightarrow \quad t_{Cl^-} = 0.267$$

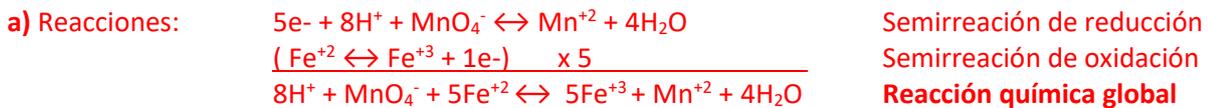
Ejercicio 3.- Los iones permanganato son capaces de oxidar a los iones ferrosos en medio ácido (pH = 2.30) formándose ion manganeso.

a) Se desea armar una pila a partir de estas reacciones. Escriba las reacciones electroquímicas y la reacción química global que ocurren en la misma, y calcular el potencial de la pila obtenida a 25°C.

b) Calcular ΔG, ΔH y ΔS a pH = 2.30, si el coeficiente de temperatura de la celda es (δE/δT)_p = 2.371 x 10⁻⁴ V K⁻¹.

Datos: E°(MnO₄⁻/Mn²⁺) = 1.52 V; E°(Fe⁺³/Fe⁺²) = 0.77 V; R = 8.314 J mol⁻¹K⁻¹; F = 96500 C mol⁻¹
Suponer que las concentraciones de los iones solubles MnO₄⁻, Mn²⁺, Fe⁺³ y Fe⁺² son iguales a 1M.

Resolución Ejercicio 3.-



$$E_{red} = E^{\circ}_{red} + \frac{0.059}{5} \log (H^+)^8 = 1.52 - 0.0944 \text{ pH}$$

$$E_{oxid} = E^{\circ}_{oxid} = 0.77 \text{ V}$$

$$E_{celda} = E_{red} - E_{oxid} = 0.75 - 0.0944 \text{ pH}$$

$$E_{celda} = 0.75 - 0.0944(2.30) = 0.533 \text{ V}$$

b) $\Delta G = -nFE_{celda} = -5(96500) * 0.533 = -257172.5 \text{ J mol}^{-1}$

$$\Delta S = nF(\delta E/\delta T)_p = 5(96500) * 2.371 \times 10^{-4} = 114.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -257172.5 + 298(114.4) = -223081.3 \text{ J mol}^{-1}$$

Problema 4.- Se estudia la acumulación de los iones del cloruro de sodio y cloruro de potasio en una membrana observándose que se forma una doble capa difusa hasta su estabilidad.

a) Si los potenciales son pequeños y la concentración en la capa difusa para el K⁺ 0.001 M y para el Na⁺ 0.12 M, calcular el espesor de dicha capa (longitud de Debye) y el potencial zeta (potencial de la capa difusa). A 293 K se obtuvieron los siguientes datos de potencial ΔΦ en Voltios en función de la distancia en centímetros:

x/cm	2.44 10 ⁻⁴	2.01	4.66	5.16	6.61	7.42	8.13	9.04
------	-----------------------	------	------	------	------	------	------	------

$\Delta\Phi/V$	0.010	0.0088	0.0074	0.0072	0.0065	0.0062	0.0059	0.0056
----------------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Datos: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$; $\epsilon\epsilon_0 = 78.9 \text{ F cm}^{-1}$ a 293 K

b) Calcular el potencial de reposo considerando que la membrana es solamente permeable a los cationes, siendo las concentraciones intracelulares para el K^+ 0.13 M y para el Na^+ 0.001 M .

Datos: $u_{\text{K}^+}^0 = 7.62 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2$; $u_{\text{Na}^+}^0 = 5.19 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2$

Resolución Problema 4.-

a) Para la doble capa difusa tenemos; $\Delta\Phi = \zeta \exp(-\chi x)$

Con la longitud recíproca de Debye; $\chi \equiv \sqrt{\frac{4\pi F^2 \sum Z_i^2 C_i^0}{\epsilon\epsilon_0 RT}}$

Con las concentraciones podemos calcular la fuerza iónica o ;

$$\sum Z_i^2 C_i^0 = (0.001 + 0.12 + 2 \cdot 0.121) \cdot 10^{-3} = 0.363 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\chi^2 = 4(3.14)(96500)^2 0.363 \cdot 10^{-3} / 78.9(8.314)293 = 220.90$$

y la raíz cuadrada es $\chi = 14.86 \text{ cm}^{-1}$

Entonces el espesor de la capa difusa es: $\chi^{-1} = 0.067 \text{ cm}$

Para calcular el potencial zeta tomemos logaritmos:

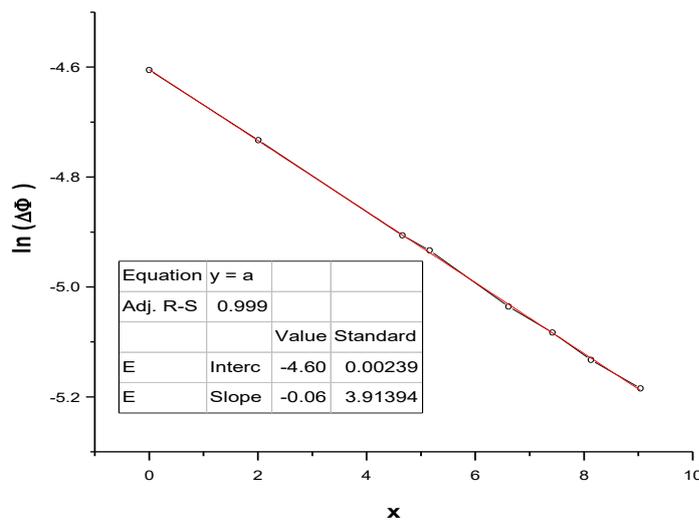
$$\Delta\Phi = \zeta \exp(-\chi x)$$

$$\ln \Delta\Phi = \ln \zeta - \chi x$$

De la ordenada en el origen obtengo dicho valor y de la pendiente compruebo la longitud de Debye.

Así el potencial ζ es el antilogaritmo de -4.603 o sea $\zeta = 0.010 \text{ V}$

Y la pendiente da exactamente la longitud recíproca de Debye.



b) El potencial de reposo se puede calcular como el de unión líquida, pero resulta más adecuado el

Potencial de membrana considerando las permeabilidades por G-H-K ya que se las especifica.

$$\Delta\phi_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{Cl^-} [Cl^-]_e + P_{K^+} [K^+]_e + P_{Na^+} [Na^+]_e}{P_{Cl^-} [Cl^-]_i + P_{K^+} [K^+]_i + P_{Na^+} [Na^+]_i} \right) \quad P_j = \frac{RTu_j}{F\delta}$$

Eliminando al cloruro;

Calculemos las permeabilidades del Na y K tomando al espesor $\delta = \chi^{-1}$

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1.5P_{K^+} [K^+]_e + P_{Na^+} [Na^+]_e}{1.5P_{K^+} [K^+]_i + P_{Na^+} [Na^+]_i} \right)$$

$$P_{Na^+} = 8.314(293) \cdot 5.19 \cdot 10^{-4} / (96500 \cdot 0.067) = 1.26 / 6465.5 = 1.95 \cdot 10^{-5}$$

$$P_{K^+} = 8.314(293) \cdot 7.62 \cdot 10^{-4} / (96500 \cdot 0.067) = 1.85 / 6465.5 = 2.87 \cdot 10^{-5}$$

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1.5 \cdot 2.8710^{-5} [K^+]_e + 1.9510^{-5} [Na^+]_e}{1.5 \cdot 2.8710^{-5} [K^+]_i + 1.9510^{-5} [Na^+]_i} \right)$$

Entonces;

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1.5 \cdot 2.8710^{-5} \cdot 0.001 + 1.9510^{-5} \cdot 0.12}{1.5 \cdot 2.8710^{-5} \cdot 0.13 + 1.9510^{-5} \cdot 0.001} \right)$$

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{4.310^{-8} + 2.3410^{-6}}{5.610^{-6} + 1.9510^{-8}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{0.0000024}{0.0000056} \right) =$$

$$E_m = (8.314(293) / 96500) \cdot \ln(0.42) = -0.022 \text{ V}$$