

Examen de Físicoquímica de las Interfases 31 de Mayo de 2021

1.- Se arma una celda galvánica con un electrodo de segunda clase $A/A(SO_4)_2$ y una barra de metal B . Ambos electrodos se encuentran en contacto con soluciones saturadas de sus respectivas sales por medio de compartimientos unidos por un puente salino.

Polo positivo.- Electrodo $B(s)$ en contacto con una solución saturada de BSO_4 (la sal de B es un electrolito verdadero) y $K_{ps} BSO_4 = 4 \cdot 10^{-2}$.

Polo negativo.- Electrodo $A(s)/A(SO_4)_2(s)$ con una solución de $A(SO_4)_2$ saturada (poco soluble) y $K_{ps} A(SO_4)_2 = 4 \cdot 10^{-6}$.

a) Escribir el diagrama de la celda indicando las reacciones de reducción, oxidación y química global.

b) Calcular el potencial de la celda a 298 K.

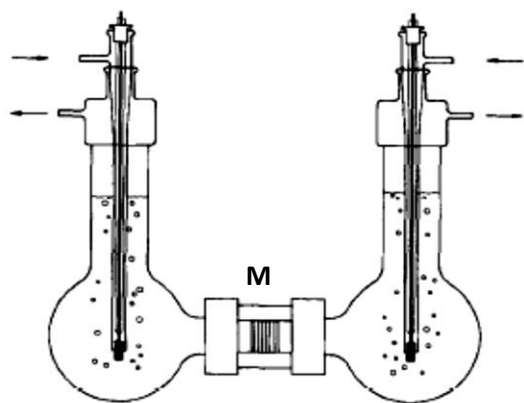
Datos: $E^\circ_{A(SO_4)_2/A} = -0.159 \text{ V}$; $E^\circ_{B^{2+}/B} = 0.397 \text{ V}$; $T = 298 \text{ K}$; $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

2.- Se estudia la conductancia molar de una solución acuosa de un ácido débil, **ácido toluoico**, HB . La resistencia de la solución (medida en una celda de constante 0.10 cm^{-1}) es de 95Ω y la resistencia del agua es de $2.3 \cdot 10^4 \Omega$. Del anión B^- se sabe que forma con Na^+ un electrolito verdadero, toluato de sodio (NaB), del que se obtuvieron los siguientes datos:

C_{NaB} (mM)	0.5	1	5	10
Λ_{NaB} ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	175.6	159.3	104.6	67.2

Se determinó experimentalmente que para el HCl , $\Lambda^\circ_{HCl} = 426.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ y para el $NaCl$, $\Lambda^\circ_{NaCl} = 122.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Si la concentración de HB es 12 mM, calcule la constante de acidez de HB (K_{HB}). Todos los datos son a la misma temperatura.

3.- Sea una celda galvánica con 2 electrodos idénticos de hidrógeno como la de la figura. De



ambos lados se tienen la entrada y salida de hidrógeno a la misma presión atmosférica y 2 soluciones de ácido diluido a 2 concentraciones diferentes; 0.001 y 0.010 M. Calcular el potencial de la celda galvánica a 25°C si en el medio de ambos compartimientos, M , tenemos;

- A) un puente salino
B) una unión líquida

Datos; $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$; $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Considerar válidas las movilidades iónicas a

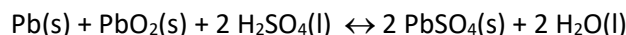
dilución infinita; $u_{Cl^-} = 7.91 \cdot 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2$ $u_{H^+} = 3.62 \cdot 10^{-3} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2$

4.- a) Se tienen las siguientes celdas de electrolisis:

- Electrodos de $Pb(s) / PbSO_4(s)$.
- Electrodos de $Pb(s) / Pb^{2+}$ en ácido sulfúrico diluido.

Represente los gráficos de densidad de corriente vs. sobrepotencial para cada caso. Indique en cada zona de las curvas el tipo de control. Justifique sus respuestas.

b) Se estudia el funcionamiento de una pila ácida de plomo a 20°C, la cual se define a través de la siguiente reacción química;



El potencial de la celda en circuito abierto es 2.02 V. Se miden los parámetros de Tafel para las reacciones de oxidación y de reducción encontrándose;

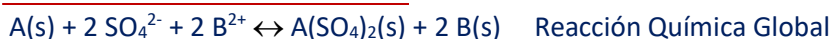
$$a_{\text{anod}} = 0.6 \text{ V} \quad b_{\text{anod}} = 0.12 \text{ V década}^{-1} \quad a_{\text{catod}} = -0.6 \text{ V} \quad b_{\text{catod}} = -0.09 \text{ V década}^{-1}$$

Calcular la diferencia de potencial que es capaz de entregar la pila para una densidad de corriente de operación de 3 mAcm⁻² suponiendo que todas las reacciones se encuentran controladas por transferencia de carga.

DATOS: E° (PbSO₄/Pb) = -0.3588 V; E°(PbO₂/PbSO₄) = 1.6913 V; PM(H₂SO₄) = 98 g mol⁻¹; R = 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹; F = 96 500 C mol⁻¹

Resolución:

Ejercicio 1.-



b) Para A(s)/A(SO₄)₂(s): Ec. Nernst

$$E = E^\circ - (RT/4F) \ln [\text{SO}_4^{2-}]^2 = E^\circ - (RT/2F) \ln [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{A}^{4+}][\text{SO}_4^{2-}]^2$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2[\text{A}^{4+}], \text{ puedo sustituir: } [\text{A}^{4+}] = x \text{ y } [\text{SO}_4^{2-}] = 2x$$

$$K_{\text{ps}} = 4 \cdot 10^{-6} = x \cdot (2x)^2 = x \cdot 4x^2 = 4x^3 \rightarrow x = 0.01 \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 0.02 \text{ M}$$

$$E = -0.159 - (8.314 \cdot 298 / 2 \cdot 96500) \ln [0.02] = -0.159 - (-0.050) = -0.109 \text{ V}$$

Para B²⁺(ac)/B(s): Ec. Nernst

$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [\text{B}^{2+}]$$

$$[\text{B}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = y$$

$$K_{\text{ps}} = 4 \cdot 10^{-2} = [\text{B}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = y^2 \rightarrow [\text{B}^{2+}] = 0.2 \text{ M}$$

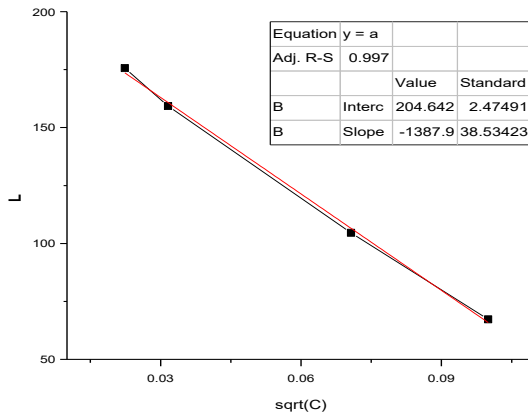
$$E = 0.397 + (8.314 \cdot 298 / 2 \cdot 96500) \ln ([0.2]) = 0.376 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.376 - (-0.109) = 0.485 \text{ V}$$

Ejercicio 2.-

C_{NaB} (M)	0.0005	0.001	0.005	0.010
Λ_{NaB} (S cm ² mol ⁻¹)	175.6	159.3	104.6	67.2

Según la Ley de Kohlrausch, graficando $\Lambda = f(\sqrt{C})$ en las mismas unidades pero sin submúltiplos, para **NaB** como electrolito verdadero, se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es Λ° .



La ecuación por ajuste lineal que se obtiene es; $\Lambda = 204.6 - 1387 \sqrt{C}$

con un coeficiente de correlación de **0.997**.

Los datos experimentales ajustan $\Lambda^{\circ} = 204.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para **NaB**.

Como estamos trabajando con electrolitos verdaderos y a dilución infinita podemos escribir las siguientes expresiones;

$$\Lambda^{\circ}(\text{NaB}) = \lambda^{\circ}(\text{Na}^+) + \lambda^{\circ}(\text{B}^-) = 204.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^{\circ}(\text{HCl}) = \lambda^{\circ}(\text{H}^+) + \lambda^{\circ}(\text{Cl}^-) = 426.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^{\circ}(\text{NaCl}) = \lambda^{\circ}(\text{Na}^+) + \lambda^{\circ}(\text{Cl}^-) = 122.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{entonces, } \Lambda^{\circ}(\text{HB}) = \Lambda^{\circ}(\text{HCl}) + \Lambda^{\circ}(\text{NaB}) - \Lambda^{\circ}(\text{NaCl}) = 508.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Por otra parte, se calcula la conductividad para el **HB** como:

$$1/R = 1/R_{\text{sol}} - 1/R_{\text{agua}} = 1/95 - 1/(2.3 \cdot 10^4) = 0.0105$$

$$\chi = k/R = 0.10/95.24 = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

Además, planteando la constante de equilibrio para **HB**

$$K = [\text{H}^+][\text{B}^-]/[\text{HB}] = C^2 \alpha^2 / C(1-\alpha) = C\alpha^2/(1-\alpha)$$

Pero la conductancia molar de **HB** será;

$$\Lambda_{HB} = 1000 \chi / C_{HB} = 1000 \cdot 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1} / 12 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 87.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

y como se cumple Arrhenius $\Lambda_{HB} = \alpha \Lambda^{\circ}_{HB}$

por lo tanto $\alpha = 0.172$ para un valor de C y Λ fijos

por lo que; $K^{HB} = C\alpha^2 / (1-\alpha) = 4.29 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Ejercicio 3.-

a) El puente salino minimiza la unión líquida y nos queda una celda con dos electrodos idénticos pero a diferente concentración, o sea una celda de concentración:



$$E_1 = E^{\circ}_1 + RT/2F \ln (H^+)_1^2 / p_{H_1} \text{ y } E_2 = E^{\circ}_2 + RT/2F \ln (H^+)_2^2 / p_{H_2}$$

$$p_{H_2} = p_{H_1} = \text{atm}$$

$$E_{\text{celda}} = E_2 - E_1 = RT/2F \ln (H^+)_2^2 - RT/2F \ln (H^+)_1^2 = RT/F \ln (H^+)_2 / (H^+)_1$$

Eccelda = $0.026 \ln (0.01/0.001) = 0.059 \text{ V}$

b) En esta parte tenemos una unión líquida por lo que como tenemos dos electrolitos idénticos a dos concentraciones diferentes;

$$(\Delta\phi)_{ul} = \frac{RT}{F} \left[\left(\frac{u_j}{|Z_j|(u_j + u_i)} \right) \ln \left(\frac{a_j^{conc}}{a_j^{dil}} \right) + \left(\frac{u_i}{|Z_i|(u_j + u_i)} \right) \ln \left(\frac{a_i^{conc}}{a_i^{dil}} \right) \right]$$

Como las soluciones son diluidas las actividades son directamente las concentraciones;

$$(\Delta\phi)_{ul} = \frac{RT}{F} \left[\left(\frac{u_{H^+}}{(u_{H^+} + u_{Cl^-})} \right) \ln \left(\frac{(H^+)_{conc}}{(H^+)_{dil}} \right) + \left(\frac{u_{Cl^-}}{(u_{H^+} + u_{Cl^-})} \right) \ln \left(\frac{(Cl^-)_{conc}}{(Cl^-)_{dil}} \right) \right]$$

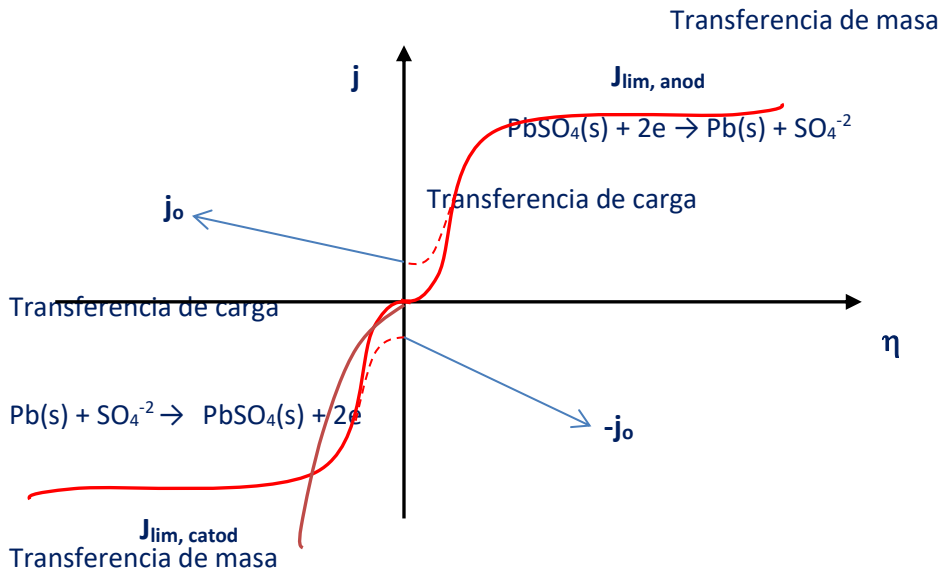
Considerando válidas las movilidades a dilución infinita y por estequiometría las $(H^+) = (Cl^-)$;

Eccelda = $0.026 [3.62 \cdot 10^{-3} / (3.62 \cdot 10^{-3} + 7.91 \cdot 10^{-4}) + 7.91 \cdot 10^{-4} / (3.62 \cdot 10^{-3} + 7.91 \cdot 10^{-4})] \ln (0.01/0.001)$
 $0.026 (2.303) [3.62 \cdot 10^{-3} / 0.04411 + 7.91 \cdot 10^{-4} / 0.04411] = 0.0598 (0.82 + 0.18) = 0.059 \text{ V}$

Da el mismo resultado porque los números de oxidación son iguales y la estequiometría obliga a que las concentraciones también sean iguales.

Ejercicio 4.-

i. Electrodo de Pb(s) / PbSO₄(s).



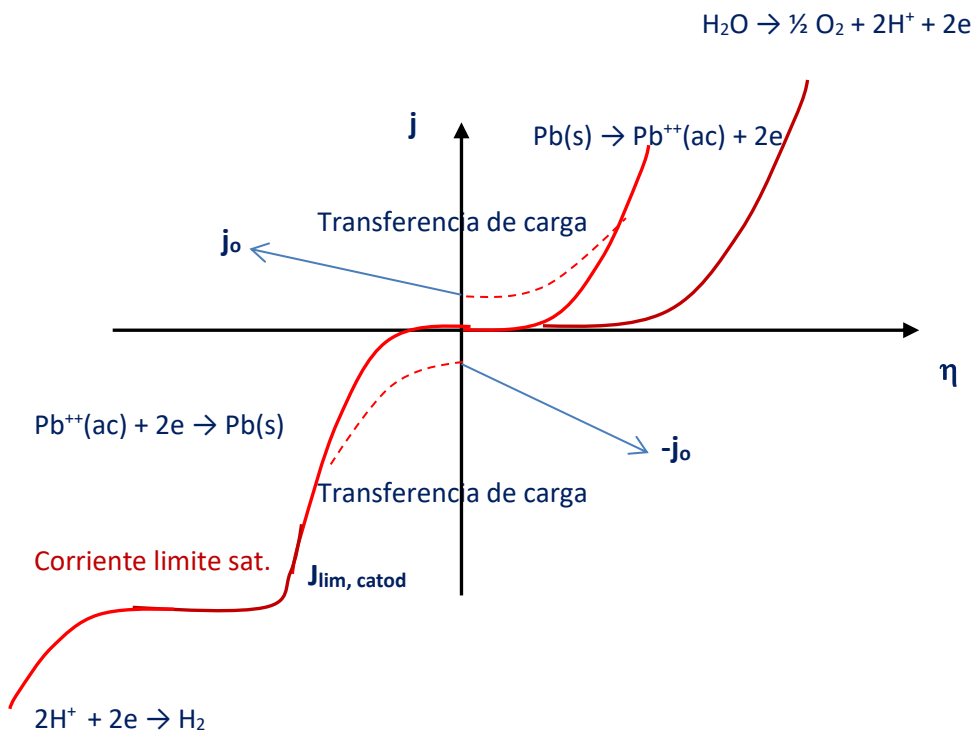
Si la concentración de sulfato es pequeña da corriente limite (curva roja).

Si se sigue aumentando los sobrepotenciales se pueden observar el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno, respectivamente.

ii. Electrodo de Pb(s) / Pb⁺⁺ en ácido sulfúrico diluido.

Si la concentración de ión plomo llega a saturación da corriente límite de oxidación.

Si se sigue aumentando el potencial se observa el desprendimiento de oxígeno (curva bordeaux).



Rearmar la resolución

$$E(\text{celda}) = (E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}) (j = 0) - \sum_i |\eta_i|$$

Calculemos ahora los sobrepotenciales de transferencia de carga;

$$\eta_{\text{an}} = a_a + b_a \log j$$

$$\eta_{\text{cat}} = a_c + b_c \log |j|$$

$$\text{donde: } a_a = - [2.3 RT / (1-\beta)nF] \log j_{0a} = - b_a \log j_{0a} \qquad a_c = [2.3 RT / \beta nF] \log j_{0c} = - b_c \log j_{0c}$$

$$\text{Entonces; } \eta_{\text{an}} = 0.60 + 0.12 \log j = 0.60 + 0.12 \log (3 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{0.297 \text{ V}}$$

$$\eta_{\text{cat}} = -0.60 - 0.09 \log |j| = -0.60 - 0.09 \log (3 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{-0.373 \text{ V}}$$

Entonces; para una $j = 3 \text{ mA cm}^{-2}$ tendremos

$$E(\text{celda}) = 2.02 - 0.297 - 0.373 = \mathbf{1.35 \text{ V}}$$