

Pregunta 1.- a) Definir y describir el Modelo de Bockris-Devanathan-Mueller para la doble capa electroquímica.

b) Se estudia la adsorción de anilina sobre un electrodo de oro, encontrándose que la molécula se adsorbe a través del extremo nitrogenado por debajo de 0.50 V a pH = 4. Dibujar cualitativamente el Modelo de Bockris-Devanathan-Mueller para la descripción de la doble capa en este caso. Indicar la posición del OHP (Plano exterior de Helmholtz), IHP ((Plano interior de Helmholtz) y la capa difusa con la composición.

c) Explicar cómo caracterizar termodinámicamente la adsorción de la anilina en base a las isothermas conocidas.

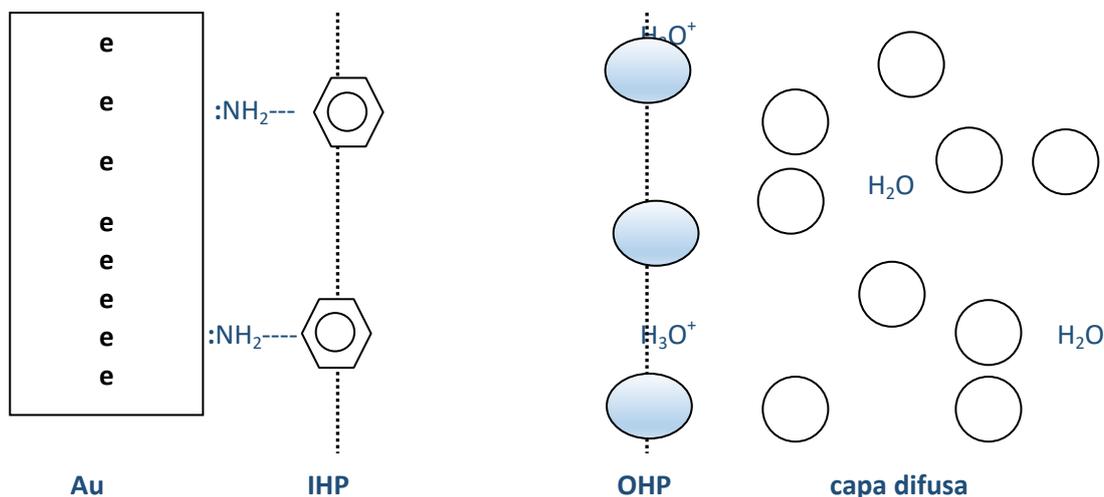
Suponer adsorción en monocapa.



Suponer que a ese pH la anilina no está protonada

Resolución: b)

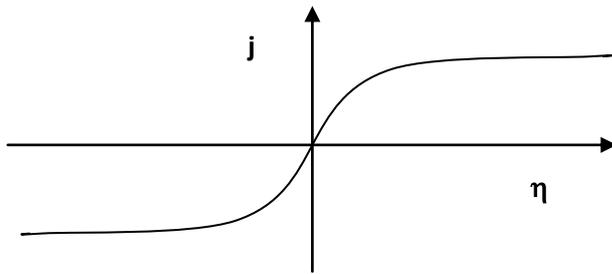
La reunión de la *interfase electrificada* junto con las porciones de las fases adyacentes establece lo que se llama una *doble capa electroquímica*. Para la región de la interfase que queda comprendida del lado de la disolución electrolítica (conductor iónico) la situación es más compleja puesto que los iones y el solvente adquieren estructuras asociadas muy diversas. Esta separación de cargas en la interfase es la que da origen a una diferencia de potencial, siendo las fuerzas eléctricas las que operan principalmente en el metal y las químicas en la disolución electrolítica. A continuación se muestra un diagrama con la adsorción de anilina a través del grupo amino. Se supone que la molécula no está protonada puesto que sino la adsorción no sería posible. Se indica en el diagrama el IHP y el OHP, planos interior y exterior de Helmholtz que constituyen los planos de adsorción de la molécula neutra orgánica y el hidronio, respectivamente.



Problema 2.- (A) Indique en qué condiciones experimentales los siguientes sistemas pueden servir como electrodo de referencia.

- i) alambre de platino, quinhidrona.
- ii) alambre de cobre
- iii) alambre de plata, con un depósito de cloruro de plata.

(B) Dada la siguiente curva de densidad de corriente vs. sobrepotencial para una reacción electroquímica sobre un



electrodo:

i) Indique las etapas presentes en cada tramo de las curvas, realizando una breve descripción de las mismas

ii) Dibuje en un mismo par de ejes de coordenadas las nuevas curvas que se obtendrían si:

- 1) la solución se diluyera a la mitad
- 2) la solución se agitara eficiente y uniformemente

Resolución:

i) Pt, Q y QH₂ - fijando el pH con un buffer

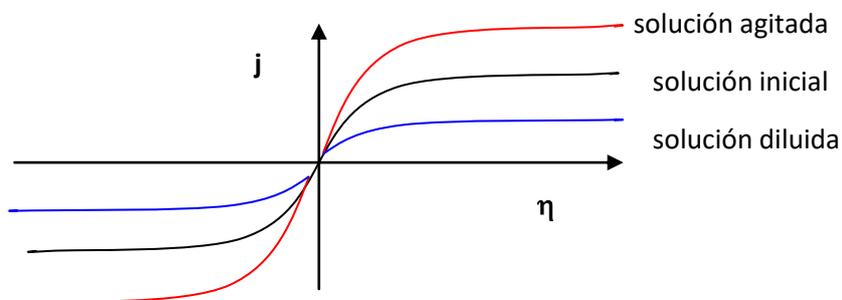
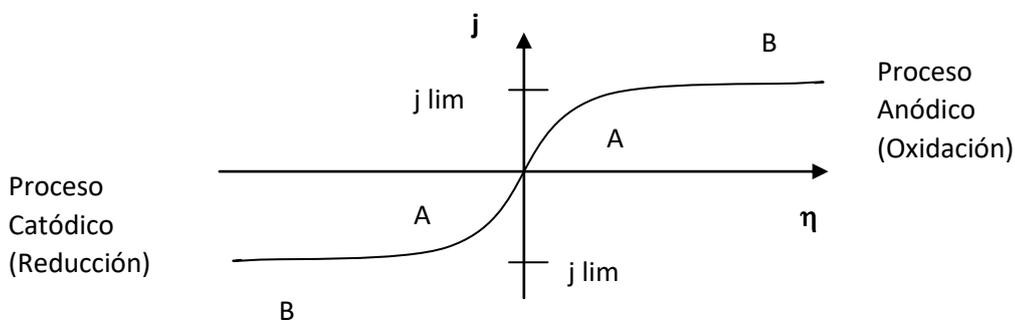
ii) Cu – solo si hay Cu²⁺ en solución y si su concentración es constante (en general no es así)

iii) Ag, AgCl - si la solución de Cl⁻ es de concentración constante

i) zona A - control por transferencia de carga

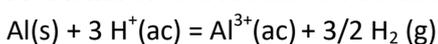
zona B - control por transferencia de masa

j_{lim} - velocidad máxima con que ocurre el proceso en esas condiciones.



ii)

Problema 3.- Sea la reacción de disolución del aluminio en medio ácido diluido:



$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm y } 25^\circ\text{C}$

A través de medidas electroquímicas conocemos el siguiente potencial standard: $E^\circ_{\text{Al(s)/Al}^{3+}(\text{ac})} = -1.67 \text{ V}$

Por medio de medidas calorimétricas conocemos los valores de entropía de formación standard de:

$$S^{\circ}_{\text{H}_2(\text{g})} = 31.211 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^{\circ}_{\text{Al}(\text{s})} = 6.769 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^{\circ}_{\text{Al}^{3+}(\text{ac})} = 74.900 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Dato: } 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}; F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

- Escribir el diagrama de la celda galvánica que responde a la reacción global.
- Escribir la ecuación de Nernst de la celda galvánica en condiciones reversibles.
- Calcular el cambio de energía libre standard.
- Calcular el cambio de entropía standard reversible.
- Calcular el cambio de entalpía standard de la celda galvánica a 25°C.
- ¿Qué puede decir acerca de la espontaneidad del proceso?

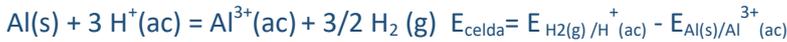
Resolución:

a) $\text{Al}(\text{s}) / \text{Al}^{3+}(\text{ac}) // \text{H}^{+}(\text{ac}) / \text{H}_2(\text{g}) / \text{Pt}$

$$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e} \quad E_{\text{Al}(\text{s})/\text{Al}^{3+}(\text{ac})} = E^{\circ}_{\text{Al}(\text{s})/\text{Al}^{3+}(\text{ac})} + 0.059/3 \log (\text{Al}^{3+}) = -1.67 + 0.059/3 \log (\text{Al}^{3+})$$

$$2\text{e} + 2\text{H}^{+} = \text{H}_2 \quad E_{\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^{+}(\text{ac})} = E^{\circ}_{\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^{+}(\text{ac})} + 0.059/2 \log (\text{H}^{+}) = 0.059/2 \log (\text{H}^{+})$$

$$3\text{e} + 3\text{H}^{+} = 3/2\text{H}_2 \quad E_{\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^{+}(\text{ac})} = 0.059/3 \log (\text{H}^{+})^3$$



b) $E_{\text{celda}} = 1.67 + 0.059/3 \log (\text{H}^{+})^3 - 0.059/3 \log (\text{Al}^{3+}) = 1.67 + 0.059/3 \log (\text{H}^{+})^3 / (\text{Al}^{3+})$

Siendo el $E^{\circ}_{\text{celda}} = 1.67 \text{ V}$

c) $\Delta G^{\circ}_{\text{celda}} = -n F E^{\circ}_{\text{celda}} = -3 (96500) (1.67) = -483465 \text{ J mol}^{-1}$

d) $\Delta S^{\circ}_{\text{celda}} = S^{\circ}_{\text{Al}^{3+}} + 3/2 S^{\circ}_{\text{H}_2} - S^{\circ}_{\text{Al}} - 3 S^{\circ}_{\text{H}^{+}} \quad \text{con } S^{\circ}_{\text{H}^{+}} = 0$

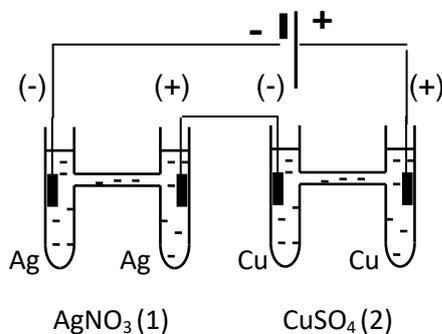
$$\Delta S^{\circ}_{\text{celda}} = 4.184 (74.900 + 3/2 * 31.211 - 6.769) = 480.94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e) $\Delta G^{\circ}_{\text{celda}} = \Delta H^{\circ}_{\text{celda}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{celda}}$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{celda}} = \Delta G^{\circ}_{\text{celda}} + (298) \Delta S^{\circ}_{\text{celda}} = -483465 + (298) 480.94 = -340145 \text{ J mol}^{-1}$$

f) De acuerdo con los signos el proceso es espontáneo.

Problema 4.- Dado un sistema compuesto por 2 celdas de transporte conectadas en serie como se describe en la figura (ambas soluciones CuSO_4 y AgNO_3 0.01 M):



- a) Calcular la carga eléctrica acumulada en el sistema, si luego de la experiencia se pesa el cátodo de plata y se obtienen 0.40 g de diferencia con el comienzo de la experiencia. ¿Es la misma en las 2 celdas o debe considerar la estequiometría para la celda de cobre? Explique.

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

- b) Determine el número de transporte del Cu^{+2} si la concentración final del mismo en el cátodo es de $1 \cdot 10^{-3}$ M cuyo volumen de semicelda es de 0.10 L (considere como único mecanismo de transporte a la migración).

Resolución

a) $1 \text{ mol Ag} = 107.87 \text{ gramos} = 96500 \text{ C}$
 $0.40 \text{ gramos} \text{-----} x = 357.64 \text{ C}$

b) $n(\text{Cu}^{++})_f = n(\text{Cu}^{++})_o - Q/2F + t_{\text{Cu}}Q/2F$

Si el volumen de la semicelda es 0.1 litros

$$\Delta n(\text{Cu}^{++}) = 0.1 \text{ L} (0.001 - 0.01) \text{ M} = -0.009 \text{ moles} = (t_{\text{Cu}} - 1) Q/2F$$

$$-0.009 = (t_{\text{Cu}} - 1) 357.64 / 193000$$

$$t_{\text{Cu}} = \mathbf{0.514}$$