

PROBLEMAS DE QUÍMICA FÍSICA II. Curso 2018-2019

Problemas de Cinética Electroquímica

46. Calcula el cambio en (a) densidad de corriente catódica, (b) velocidad de reacción catódica y (c) barrera de energía libre de Gibbs catódica y anódica de activación que ocurre en un electrodo cuando la diferencia de potencial de electrodo cambia de 1.00 a 2.00 V a 25 °C. Supón que el factor de simetría es $\beta = 0.5$.

Resultado: (a) $i_{c,2} / i_{c,1} = 3.45 \times 10^{-9}$, (b) $v_{c,2} / v_{c,1} = 3.45 \times 10^{-9}$ (c) catódica +48 kJ/mol y anódica -48 kJ/mol

47. Los iones Ag^+ pueden ser reducidos sobre un electrodo de Hg, con el cual el Ag metálico se amalgama. Se calculó la densidad de corriente de intercambio i_0 a 298 K para diferentes concentraciones de Ag^+ y se obtuvieron los siguientes resultados:

$[\text{Ag}^+]$ (mM)	1	0.5	0.25	0.1
i_0 (mA m ⁻²)	5.37	3.72	2.57	1.58

Si la concentración de Ag en la amalgama se puede considerar constante, calcula β .

Resultado: 0.47

48. Para el proceso $\text{O} + 1e^- \rightarrow \text{R}$ se obtienen los valores de densidad de corriente en función del sobrepotencial que se indican en la tabla siguiente, cuando se trabaja a 298 K y se tiene $[\text{O}] = 0.1 \text{ M}$ y $[\text{R}] = 0.01 \text{ M}$.

η / V	-0.350	-0.300	-0.250	-0.200	-0.150	-0.100	0.100	0.200	0.225	0.250
$i / \text{A m}^{-2}$	-465.3	-213.6	-98.1	-45.0	-20.6	-9.3	20.3	213.8	383.4	687.6

Calcula: (a) la densidad de corriente de intercambio, (b) el valor de las pendientes de Tafel anódica y catódica, (c) el factor de simetría.

Resultado: (a) 2.00 A m⁻², (b) 0.098 V/década, -0.147 V/década, (c) 0.40

49. La reacción $\text{O} + e^- \leftrightarrow \text{R}$ a 298 K tiene un potencial formal de +400 mV vs SHE, una constante de velocidad estándar de 10^{-8} m s^{-1} , y un factor de simetría igual a 0.5. Tenemos una disolución que contiene 0.01 M de O y 0.001 M de R, además de un electrolito inerte. Calcula: (a) el potencial de equilibrio vs SCE ($E_{\text{SCE}} = +244 \text{ mV vs SHE}$) y la densidad de corriente de intercambio i_0 ; (b) la densidad de corriente cuando $E = +226 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ y cuando $E = +334 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, comparando con los resultados que se obtendrían utilizando la ecuación de Tafel.

Resultado: (a) 0.215 V_{SCE}, 3.05x 10⁻³ A m⁻², (b) BV: 1.31x 10⁻³ A m⁻², T: 3.79x 10⁻³ A m⁻², BV: 3.07x 10⁻² A m⁻², T: 3.10 x 10⁻² A m⁻²

50. Calcula β para la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} a partir de los siguientes datos. $T = 293 \text{ K}$ y $E_{\text{eq}} = 0.75 \text{ V}$.

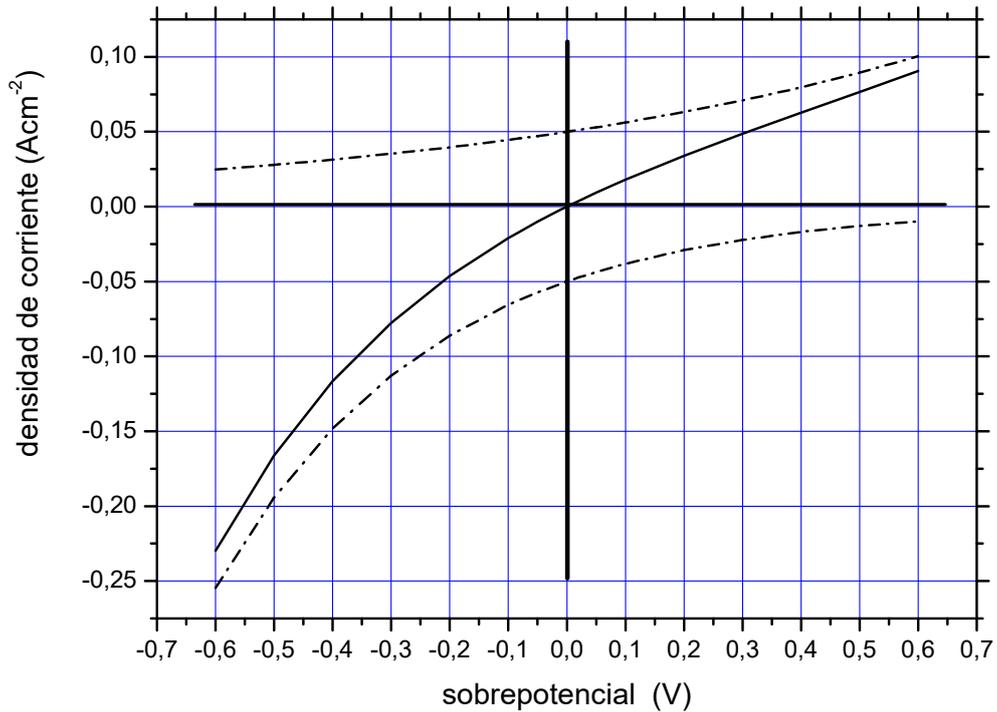
E / V	0.70	0.65	0.60	0.55	0.50
$i / \text{mA cm}^{-2}$	-4.3	-12.2	-27.0	-64.2	-144

Resultado: $\beta = 0.43$

51. Calcula el valor de la constante de velocidad estándar k^0 para el sistema Fe^{2+} ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$), Fe^{3+} ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$) si $i_0 = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, $\beta = 0.5$ y $T = 298 \text{ K}$. ¿Cuánto valdrían i_0 y la resistencia de polarización si las concentraciones de ambas especies fueran 1M y el área de electrodo 0.1 cm²?

Resultado: $k^0 = 0.0104 \text{ cm s}^{-1}$, $i_0 = 0.98 \text{ A cm}^{-2}$, $R = 0.26 \Omega$

52. En la figura se muestra la curva densidad de corriente frente a sobrepotencial (línea continua) para un sistema $O + 1e^- \leftrightarrow R$



Indica, justificando la respuesta: (a) ¿qué representan las líneas discontinuas); (b) ¿ β es mayor, menor o igual a 0.5?; (c) ¿cuál es el valor de la densidad de corriente de intercambio?; (d) señala en la gráfica el punto de equilibrio en la interfase; (e) dibuja en la misma gráfica la curva correspondiente a un proceso con el mismo valor de β , pero con densidad de corriente de intercambio mayor.

53. Calcula el error cometido en el cálculo de la densidad de corriente de un proceso monoelectrónico aceptando que se cumple la ley de Tafel para un sobrevoltaje anódico de 50 mV a una temperatura de 25 °C, si el coeficiente de simetría vale 0.5.

Resultado $(i_T - i_{BV})/i_{BV} = 0.166$