

QUIMICA FISICA II

Electroquímica

1a. Clase:

Propiedades características de la conductancia electrolítica en medio acuoso.

Definiciones  $\Lambda$ ,  $k$ ,  $\Lambda = f(D, n, T, P, c)$ .

Métodos de medida de  $\Lambda$ . Cálculo de  $\Lambda_{\infty}$ . Ley de Kohlrausch

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A \sqrt{c}$$

Ley de las conductancias iónicas independientes. Regla de Walden.

2a. Clase:

La conductancia como resultado del movimiento iónico. Comparación de las energías de interacción ión-ión, ión-dipolo, ión-molécula polarizable. El significado físico de "dilución infinita". Concepto de movimiento térmico y comparación de las velocidades térmicas con las de migración. Definición de un modelo simple para el tratamiento teórico de la migración a dilución infinita. Cálculo de  $\lambda_{\infty} = f(v)$ . Resultados previsibles de  $t_+ \neq t_-$ . Métodos experimentales para medir número de transporte. Cálculo de  $\lambda$ . Resultados experimentales en la serie de los metales alcalinos. Caso del  $H^+$  y  $OH^-$ .

3a. Clase:

Interpretación de los resultados de medidas de  $\Lambda$ . Modelo que implica la aplicación de la ley de Stokes. Diferencias entre el modelo y las propiedades conocidas del sistema. Interpretación de la regla de Walden. Radios iónicos cristalinos y radios iónicos en solución. Cálculo de número de hidratación. Métodos de compresibilidad. Método de Robinson. Indefinición del grado de hidratación.



#### 4a. Clase:

El ión solvatado. Intercambio del agua de solvatación con el medio. Vida media del agua marcada en el acuocomplejo  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})^{3+}_6$ . El solvente como un medio con estructura. Cálculo de la energía de solvatación por el método de Born. Modelo implícito. Resultados; comparación con valores medidos. Crítica al modelo y conclusión sobre la magnitud de la interacción electrostática ión-solvente en comparación con la energía total de hidratación.

#### 5a. Clase:

Interacciones ión-ión. El ión no aislado. Explicación general de la forma en que se encara el problema; modelo y métodos. Ley de Poisson significado electrostático. Teoría de Debye-Hückel. Modelo. Esquema de desarrollo. Enunciado explícito de las hipótesis y de la forma en que entran en la teoría. Deducción de la ecuación del potencial. La distribución de carga alrededor de un ión en solución. Referencia al problema de un cuerpo cualquiera cargado. Doble capa difusa.

#### 6a. Clase:

Potencial químico en termodinámica. El coeficiente de actividad como medida del grado de interacción. Curvas experimentales  $\gamma = f(c)_T$ . Consideraciones cualitativas para explicarlas desde el punto de vista de las interacciones ión-ión, ión-dipolo.

Métodos experimentales para medir  $\gamma$  de electrolitos. Presión de vapor y crioscópico. Necesidad de definir  $\gamma_{\pm}$ .

#### 7a. Clase:

Cálculo de  $\gamma$  usando la ecuación de Debye-Hückel, para el potencial eléctrico. Comparación  $\gamma_{\text{calc.}}$  versus  $\gamma_{\text{medido}}$ . Conclusiones

sobre límite de validez de la ecuación deducida. Regla de Lewis y Randall. Extensión de Robinson y Stokes. Aparición del número de hidratación, su cálculo y comparación con el obtenido por otros métodos. Conclusiones.

Electrolitos mixtos. Generalizaciones empíricas. Efectos salinos: solubilidad.



### 8a. Clase:

Efectos de relajamiento y electroforéticos. Ecuación de Onsager. Comparación Onsager versus Kohlrausch. Pares iónicos y asociación en electrolitos fuertes. Disociación parcial: electrolitos débiles. Métodos para el cálculo de la constante de disociación. Ecuación de Ostwald.

### 9a. Clase:

El transporte de masa debido a fuerzas no eléctricas. El gradiente de concentración interpretado como "fuerza" que origina la difusión. Interpretación estadística sencilla. Leyes de Fick. Métodos experimentales para medir  $D$ . Interpretación teórica de  $D$  en el caso de electrolitos. Relación  $D = f(\lambda)$ . Los potenciales de unión líquida. Ecuación para un caso simple; métodos experimentales para disminuir los potenciales de unión líquida.

### 10a. Clase:

Propiedades de las reacciones redox. Posibilidad de realizarlas bajo condiciones de quasi-equilibrio. Pilas. Métodos experimentales. Termodinámica de pilas. El problema de potencial de unión líquida. Su importancia en la medición de pH. Técnica y problemas de la medición del pH. Variación del pH con la temperatura. Convenciones para tabular f.e.m. de pilas, ciclo de Born Haber. Usos: cálculo de constantes de equilibrio por métodos de extrapolación. Medida de  $\gamma_{\pm}$ . Uso en estudio de electrolitos mixtos. Pilas con y sin transporte. Determinación de potencial en el punto de equivalencia de una reacción redox. Potencial de electrodo.

### 11a. Clase:

La electrólisis desde el punto de vista cinético. La voltametría. El sobrepotencial como medida del alejamiento de las condiciones de equilibrio. Curvas características corriente-potencial. Aplicación de las curvas características a la explicación de algunos fenómenos electroquímicos: tensión necesaria para obtener una dada masa de cobre en la refinación del cobre; explicación de la detección del punto final por el método amperométrico con dos electrodos polarizados ("dead-stop").



12a. Clase:

Teoría de las curvas características para procesos simples con reactivo y producto solubles. Velocidad específica patrón. La densidad de intercambio y su relación con el llamado "comportamiento reversible" de un electrodo. Ecuación de la característica para un proceso rápido. Potencial de media onda. Su uso analítico.

13a. Clase:

Corrientes no estacionarias en condiciones de difusión lineal semi-infinita. Aplicación de la teoría de las corrientes no estacionarias a la aplicación de las electrólisis con electrodos goteros. Teoría del electrodo gotero. Doble capa eléctrica. Modelo eléctrico de una celda electrolítica.

BIBLIOGRAFIA

Electrolyte Solutions - ROBINSON & STOKES

Textbook of Electrochemistry ; KORTUM & BOCKRIS

New Instrumental Methods in Electrochemistry ; DELAHAY

Electrochemical Reactions ; CHARLOT, BADOZ, LAMBLIN,  
TREMILLON