

Electrónica

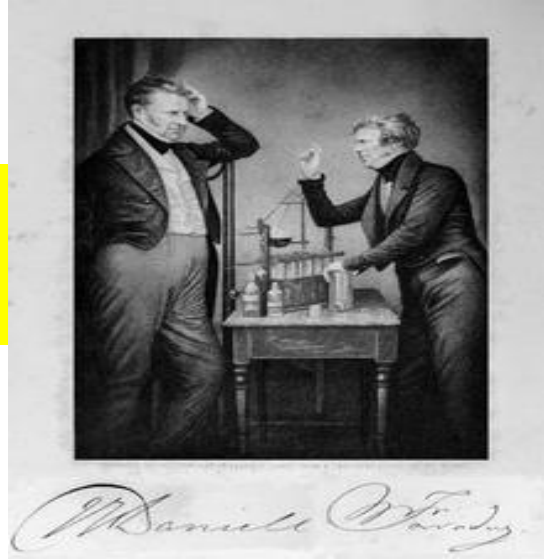
Cinética Electroquímica y Mecanismos de Reacción

TEORICO FUNDAMENTAL DE FISICOQUÍMICA DE LAS
INTERFASES

Antecedentes

Michael Faraday

22 de Setiembre de 1791 –
25 de Agosto de 1867



El primer trabajo de **Faraday** en química fue como asistente de **Humphry Davy** descubriendo dos nuevos compuestos de cloro y carbono (C_2Cl_6) y (C_2Cl_4).

Fue el primero en lograr licuar gases, investigó la primera aleación del acero y produjo nuevos tipos de vidrio con fines ópticos. Uno de ellos al ubicarlo en vidrio en un campo magnético descubrió que rotaba el plano de polarización de la luz. Fue la primera sustancia que se encontró que era repelida por los polos de un imán definiendo el **diamagnetismo**.

Faraday inventó una rudimentaria forma del **Mechero Bunsen** y con él descubre al **Benceno**.

Fue el inventor de la **Electrólisis** y sus leyes entre 1830 y 1848 y de introducir términos como ánodo, cátodo, electrodo e ion, propuestos en gran parte por **Whewell**.

Faraday fue el primero en descubrir lo que ahora serían conocidas como **nanopartículas** metálicas. En 1847 descubrió que las propiedades ópticas de los coloides de oro diferían de las del metal macizo, siendo la primera observación registrada sobre los efectos del tamaño cuántico.

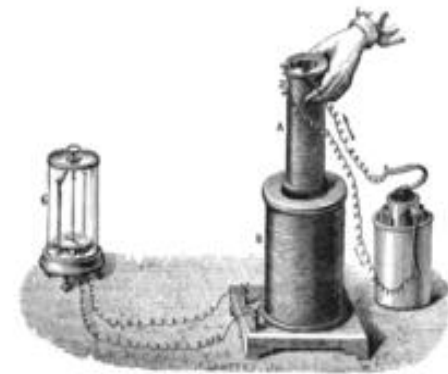
Antecedentes; Electrólisis

Su primer experimento registrado en **Electroquímica** fue la construcción de una pila con siete monedas de medio penique, apiladas junto a siete discos chapados en cinc y seis trozos de papel humedecidos con agua salada. Con esta pila pudo descomponer electrolíticamente al MgSO_4 (**12 de julio de 1812**).

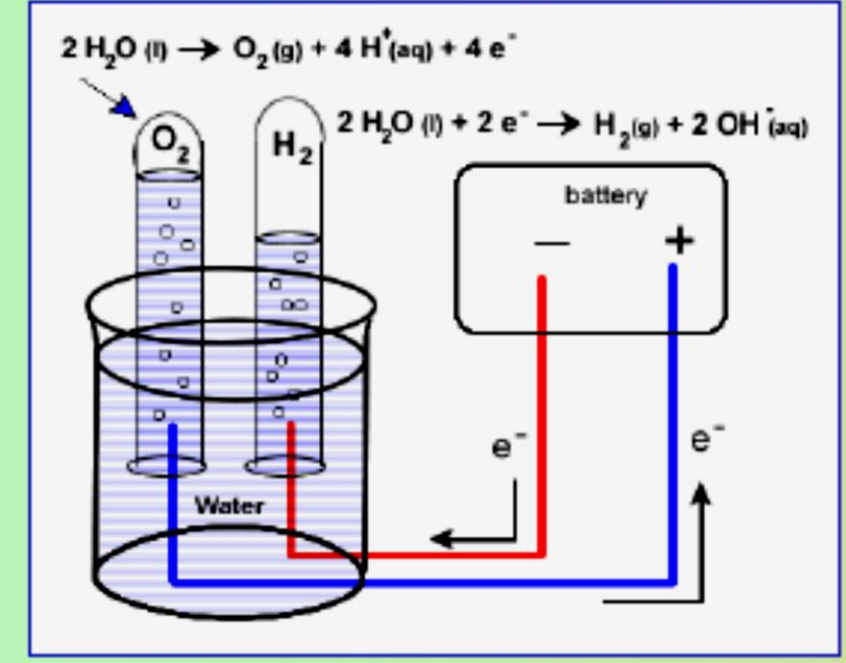
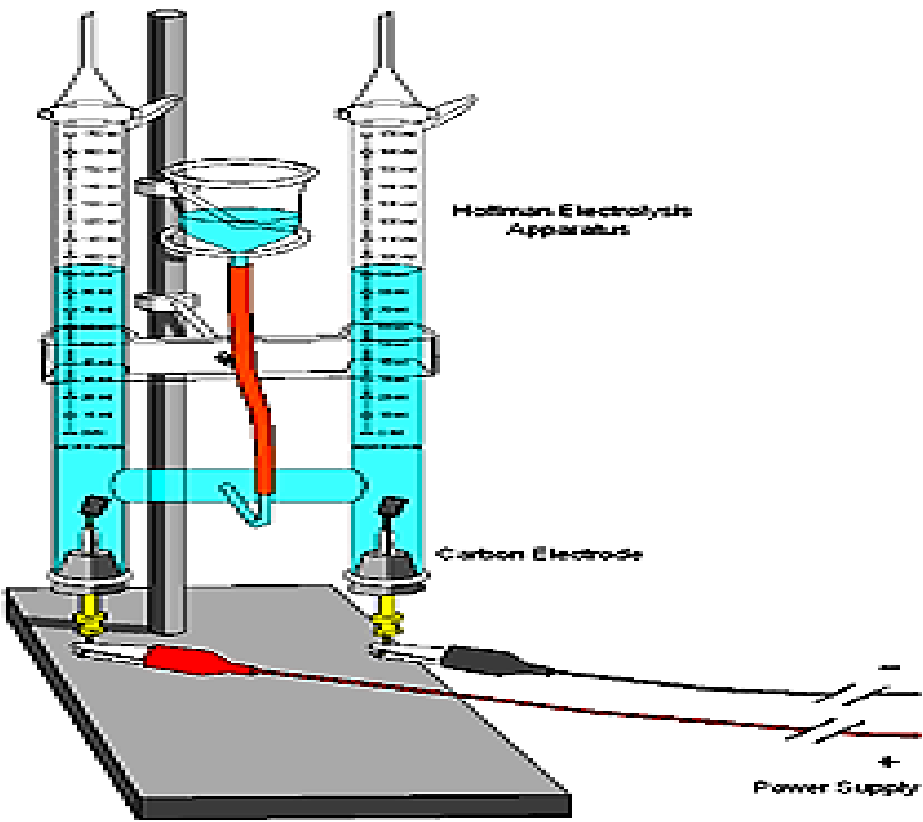
En **1821**, después del descubrimiento del electromagnetismo por Hans Ørsted, **Faraday** pese a los fracasos de Davy y Wollaston logró mediante la «**rotación electromagnética**» armar un **motor de inducción eléctrica**.

El gran descubrimiento de Faraday surgió cuando enrolló dos solenoides de alambre alrededor de un aro de hierro, y encontró que cuando pasaba corriente por un solenoide, otra corriente era temporalmente inducida en el otro solenoide (**inducción mutua**). Además, si hacía pasar un imán por una espiral de alambre, una corriente eléctrica circularía a través de éste.

Sus demostraciones establecieron que un campo magnético variable generaba un campo eléctrico; esta relación fue modelada matemáticamente por **Maxwell** como la **Ley de Faraday de la inducción electromagnética**, que se convertiría en una de las **ecuaciones de Maxwell**. Faraday usaría después los principios que había descubierto para construir el **dínamo eléctrico**, precursor de los actuales generadores eléctricos.



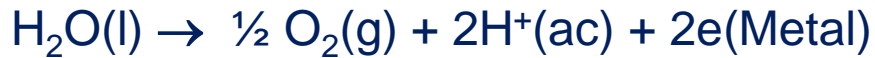
Electrólisis



Preciso una fuente externa de poder, corriente o potencial, porque el sistema no funciona espontáneamente, ΔG positivo.



$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$



$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$$

Se observa desprendimiento de O_2 e H_2 pero termodinámicamente no es posible;

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{red}} - E_{\text{oxid}} = -1.23 \text{ V} \leq 0$$

$$\Delta G_{\text{celda}} = -2 F E_{\text{celda}} = 237390 \text{ Jmol}^{-1} > 0$$

Definición of Electrólisis:

Es un proceso electroquímico que involucra la generación de 2 reacciones, electro-reducción y electro-oxidación, en los cuales los elementos o compuestos de una disolución o de un electrodo son transformados por el pasaje de una corriente eléctrica continua o un potencial eléctrico continuo aplicados externamente.

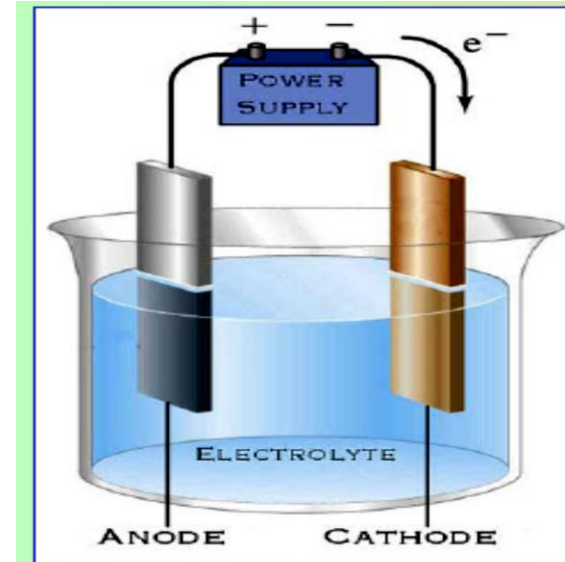
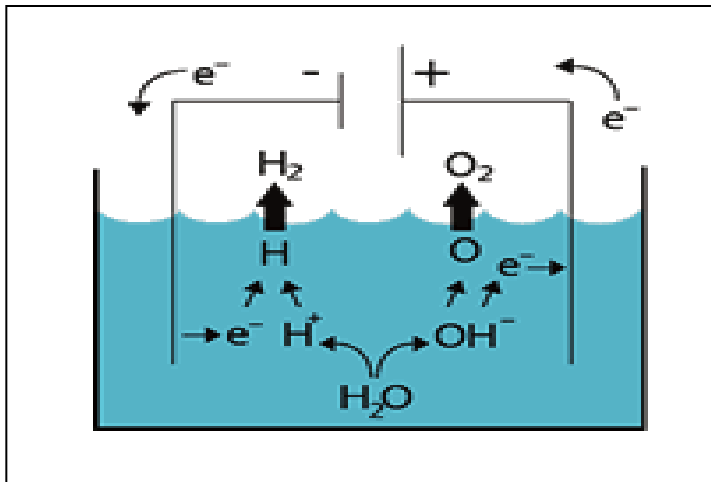
El caso más simple es la electrólisis del agua:



reacción de electrorreducción **cátodo** polo negativo

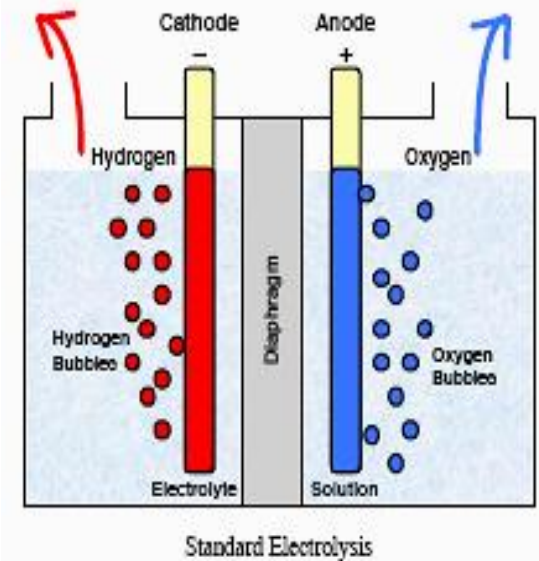


reacción de electrooxidación **ánodo** polo positivo



Electrolizador

- Dos electrodos;
 - **Cátodo** (electrodo cargado negativamente desde el exterior)
 - **Anodo** (electrodo cargado positivamente desde el exterior)
- Un electrolito único o separado en dos compartimentos;
anolito y catolito
- Un Diafragma o sin él.
- Un circuito externo para controlar el potencial y la corriente



$$V_{ap} = (E_{an} - E_{cat})_j \gg (E_{an} - E_{cat})_{j=0} > 0$$

La diferencia de potencial a aplicar, **V_{ap}**, debe ser por lo menos igual a la diferencia entre los potenciales del ánodo, **E_{an}** y cátodo **E_{cat}** a la corriente de trabajo, **j**.

La diferencia de potencial a aplicar es mucho mayor que los valores de reversibilidad (corriente nula), **E_{an,j=0}** y **E_{cat,j=0}**

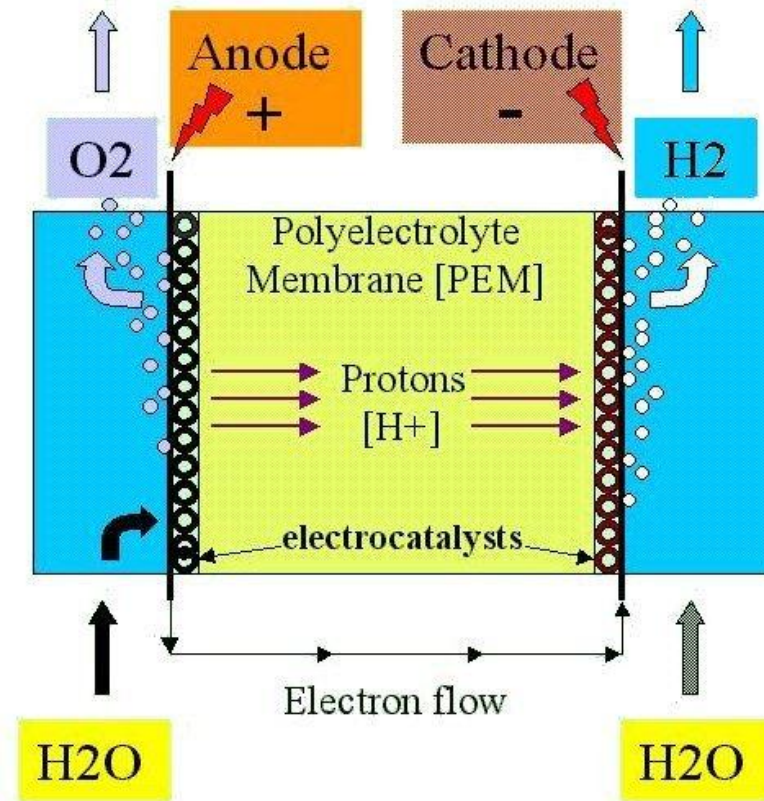
$$\Delta G < 0$$

Procesos irreversibles

La diferencia de potencial a aplicar debe ser positiva para que la fuente genere energía eléctrica y luego la transforme en energía química.

Electrolizadores con membranas selectivas

1. Utiliza un sólido plástico con parte hidrofílica intercambiadora de iones y una parte hidrofóbica de soporte superconductor.
2. En el caso de electrolizar agua, la membrana debe reaccionar de un lado para formar oxígeno (ánodo) y en el otro para formar hidrógeno (cátodo). Se intercambian aquí solamente protones.



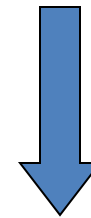
3. El flujo de electrones en este caso, y en el de no usarse diafragmas o membranas es totalmente externo por un circuito eléctrico de ánodo a cátodo.
4. Los protones se mueven a través de la membrana hacia el cátodo donde capturan electrones para formar hidrógeno gas

Electrolizadores alcalinos

En lugar de usar electrolizadores en dos compartimientos se puede usar reactores de uno solo, ya que el hidrógeno y el oxígeno formados no interactúan físicamente. El medio elegido es el alcalino (KOH 8 –12 M) debido a la mayor cinética de reacción no prevista por las ecuaciones vistas hasta ahora y que demostraremos más adelante.



Esta velocidad de reacción no solo se ve mejorada por la temperatura, Electrolizadores de óxido sólido a $500 - 800^{\circ}\text{C}$, sino también por el potencial o la corriente aplicadas.



1.- Velocidad de reacción. Se puede modificar la velocidad (corriente eléctrica) cambiando el tipo de electrolito, el pH, la naturaleza del electrodo y la temperatura y la presión de los gases.

Balance de Energía y Eficiencia en Electrólisis

Se requiere energía eléctrica externa para producir hidrógeno y oxígeno por electrólisis. Esta se puede obtener de varias fuentes:

- combustibles fósiles
- poder del viento
- unidades fotovoltaicas
- energía hidráulica
- energía nuclear
- **baterías y pilas**

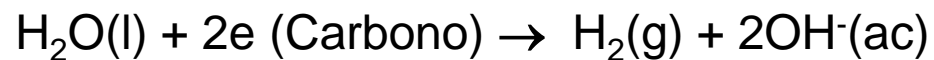
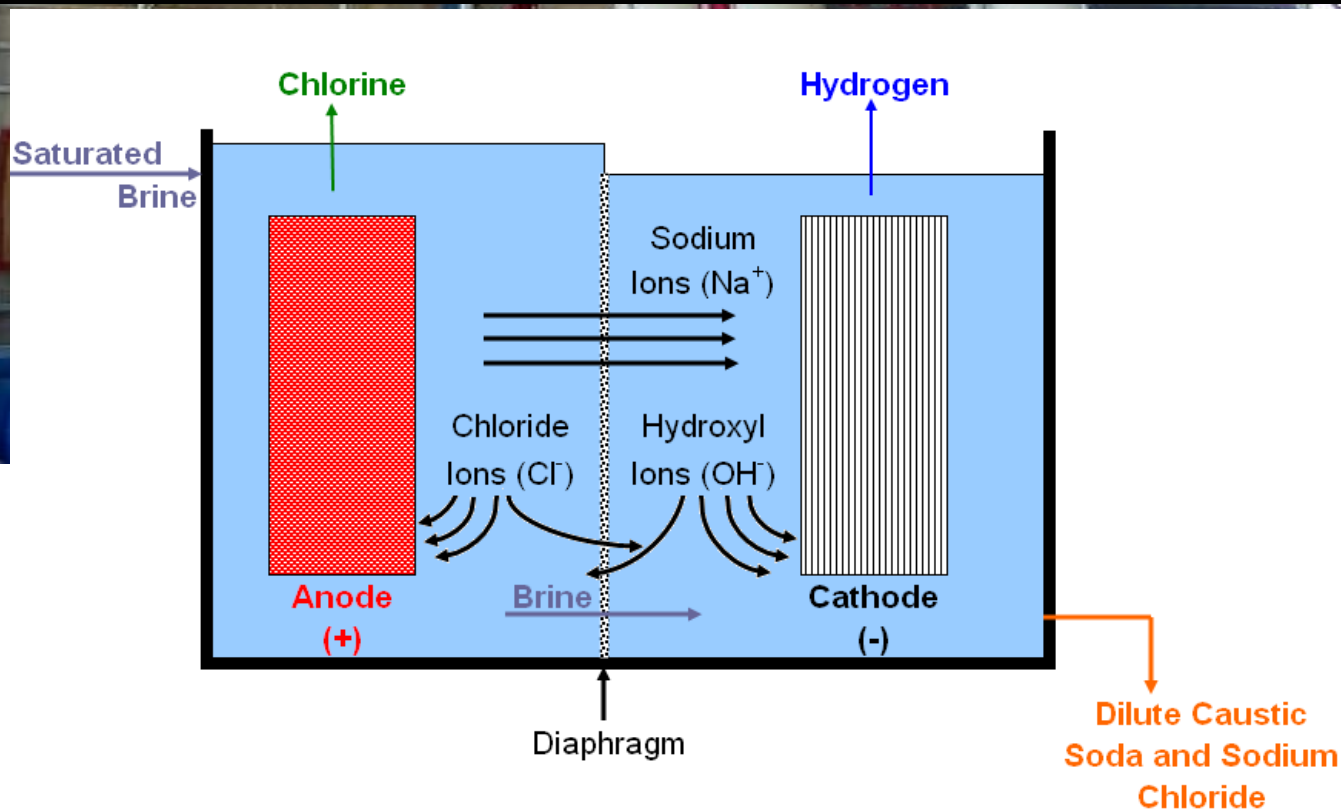


- Se requiere una entrada de 1.4 kW por hora de electricidad para producir 1 kW por hora de hidrógeno por electrólisis (hidrógeno verde).
- Balance energético = Energía salida/Energía de entrada
= 1 kW/hr electricidad/1.4 kW/hr energía en H₂ = 0.71 o 71% eficiencia.
- Esta eficiencia se podría aumentar a casi 98 % usando electrólisis de alta temperatura, usando electrodos de óxido sólido. Aquí además, de acelerar las reacciones se utiliza la transmisión de calor.
- Con combustibles fósiles obtendríamos solamente 30 % por limitaciones termodinámicas (Ciclo de Carnot 42 %).

Aplicaciones industriales de la Electrólisis; Celda Cloro-Soda



Celda Cloro-Soda de diafragma acuoso, cátodo de carbono

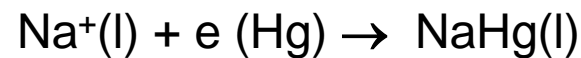
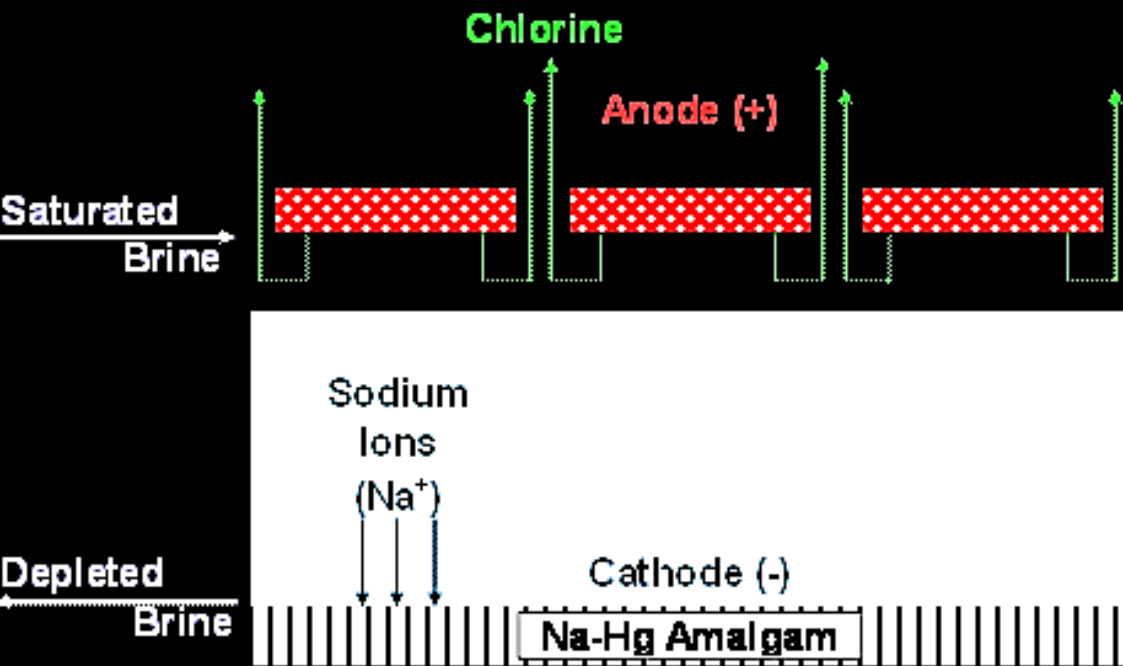


Aplicaciones industriales de la Electrólisis; Celda Cloro-Soda

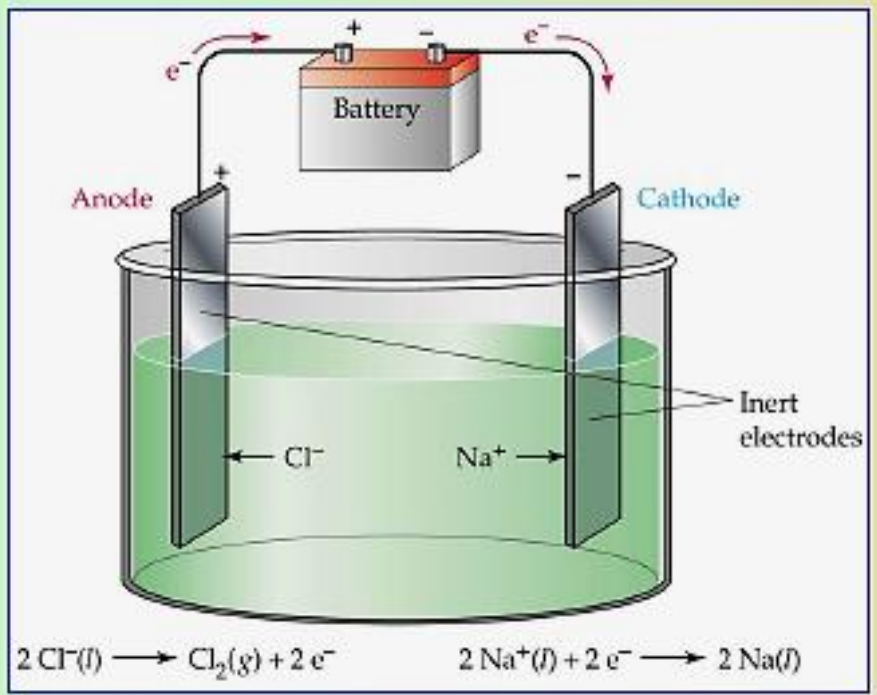
2.- Cambio de reacciones según la naturaleza de los electrodo y la solución



Celda Cloro-Soda sin diafragma con cátodo de mercurio

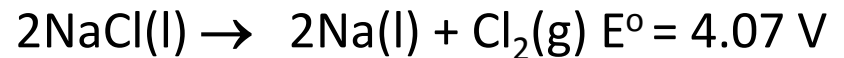
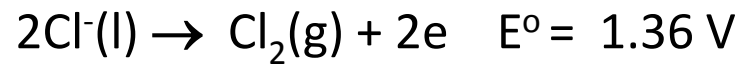


Aplicaciones ; Celda Cloro-Soda sin agua



Celda Cloro-Soda sobre electrodos sólidos con electrolito fundido (sin agua) a alta temperatura..250 – 400°C

$$V_{ap} \gg (E_{an} - E_{cat})_{j=0}$$



3.- Procesos laterales ocurren asociados a las reacciones principales. En este caso se produce agua lo cual es perjudicial para la deposición de sodio metálico.

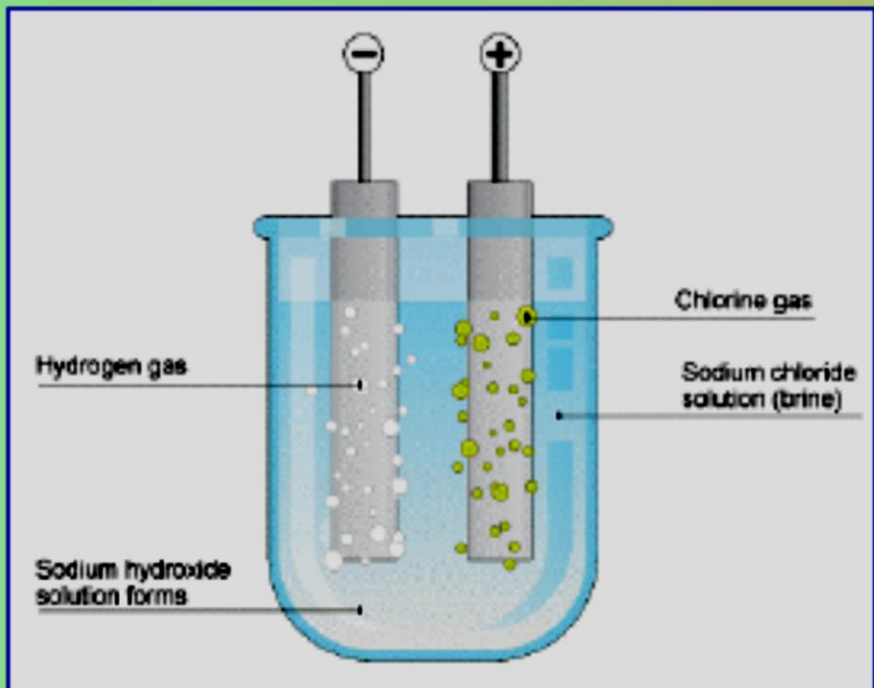
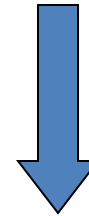
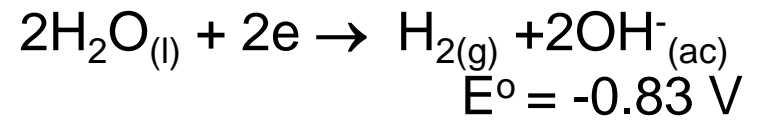
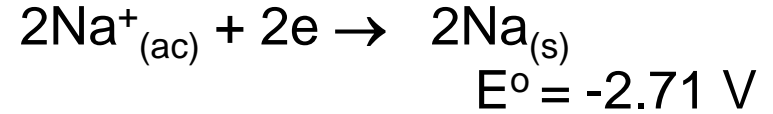
Los aniones no esféricos en general son inertes y los iones alcalinos en agua no son reactivos pero en ausencia de agua si se observan deposiciones como este caso.

Aplicaciones ; Celda Cloro-Soda en agua

La electrólisis de NaCl(ac) nos muestra un resultado no esperado.

En el cátodo en lugar de depositarse Na se libera H₂ del agua, ya que los potenciales son menores para la liberación del gas. El Na metálico no es estable en agua.

$$V_{ap} \gg (E_{an} - E_{cat})_{j=0}$$

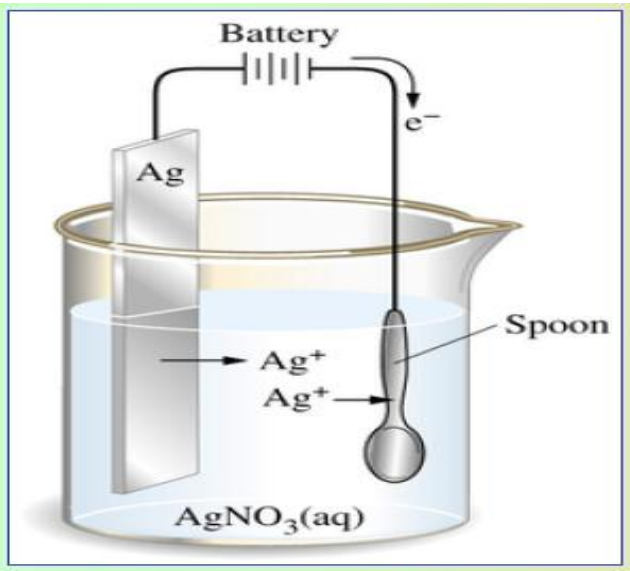


4.- Procesos competitivos

Dependiendo del tipo de electrodo o del solvente se obtienen diferentes reacciones y ocurre la que tiene menor potencial irreversible, que aprenderemos a calcular.

Aplicaciones industriales de la Electrólisis; galvanoplastia

Galvanoplastia y galvanostegia; deposición electrolítica de metales nobles sobre otros metales o aislantes.



Aspectos cuantitativos de la Electrólisis **Ley de Faraday**

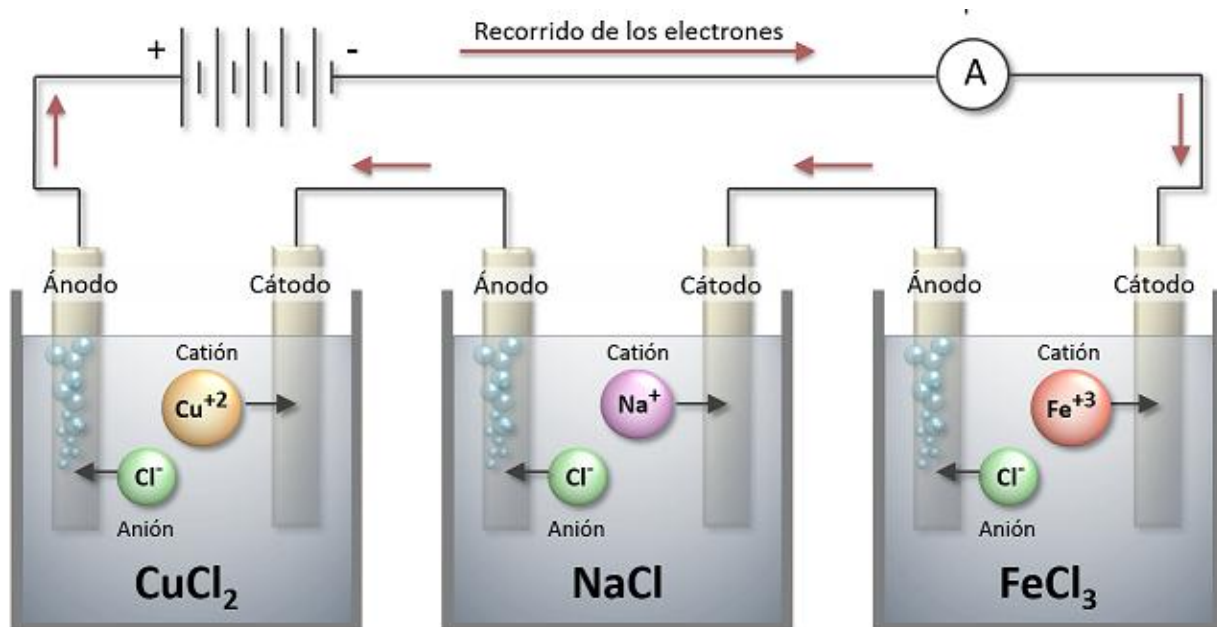
- La cantidad de carga que se acumula en un circuito eléctrico, como el de una celda electrolítica se mide en coulombs.
- La carga de 1 mol de electrones es 96487 C (1 Faraday).
- La cantidad de carga se puede obtener de la integración de la corriente que circula por el tiempo.

$$Q = \int Idt \quad Q = Ixt$$

$$\text{moles} = Q / nF$$

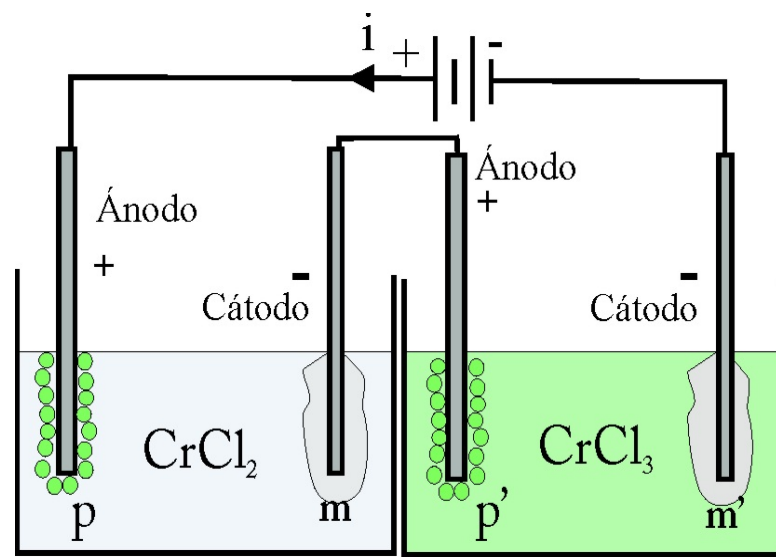


Electrólisis en serie



La masa producida o descompuesta de sustancia en los electrodos es directamente proporcional a la cantidad de carga y a sus pesos moleculares o atómicos (**Ley de Faraday**)

- La **cantidad de carga** que se acumula en un circuito eléctrico en serie es la misma en todas las celdas.
- La **intensidad de corriente** que circula por cada uno de los elementos es la misma.
- Los **potenciales** de cada celda son diferentes y dependen también de las concentraciones, temperatura, etc. La suma de todos es igual al de la fuente de poder.



Aplicaciones industriales de la Electrólisis; pinturas

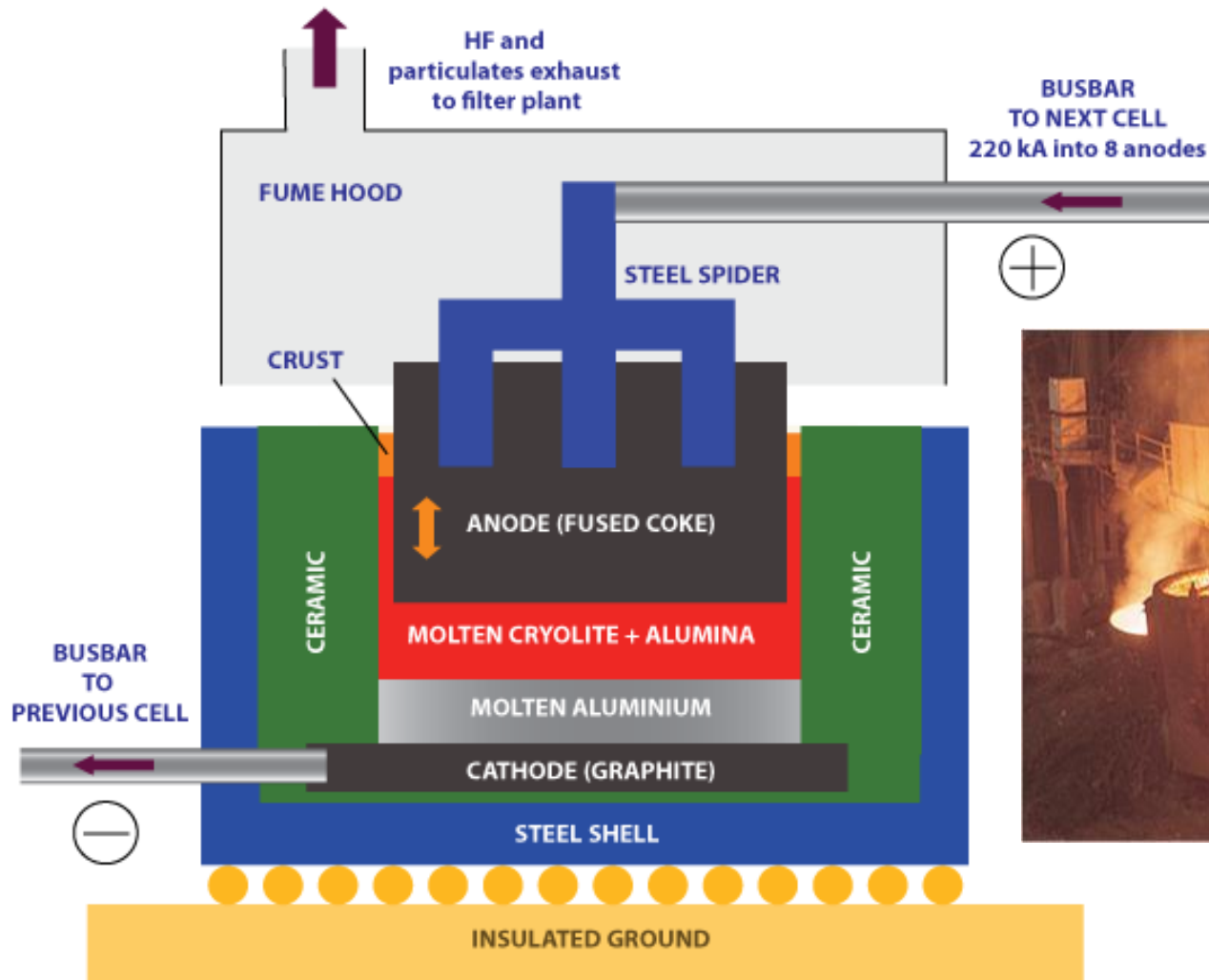
Polimerización Aniónica- precursores de pinturas poliméricas, estabilizadores, catalizadores, emulsificantes, etc.



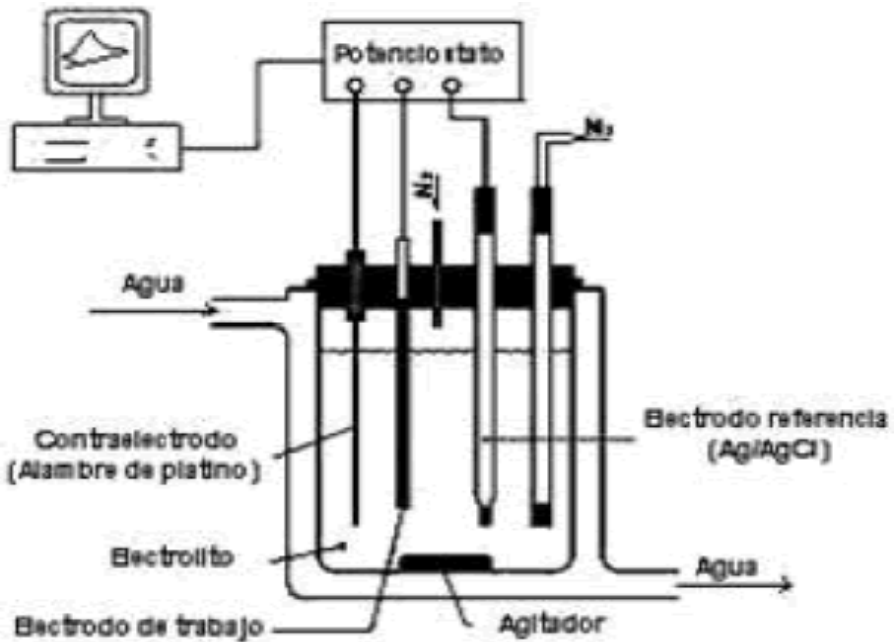
Aplicaciones industriales de la Electrólisis; metales

Fabricación de Aluminio; Proceso Hall-Heroult

Hall-Heroult Cell
(Simplified cross section)



Ejemplos de Reacciones en Celdas Electrolyticas

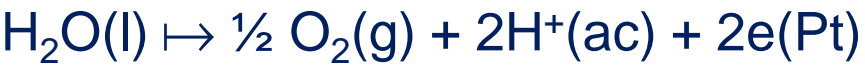


Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo
Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo
Electrolito...ácido sulfúrico

¿cuáles son las reacciones electroquímicas?



Cátodo $E^{\circ}(H^+/H_2) = 0 V$



Anodo $E^{\circ}(O_2/H_2O) = 1.23 V$

Conclusión; el solvente se descompone, pero el electrolito no reacciona y tampoco el Pt que es inerte.

Ejemplos de Reacciones en Celdas Electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo

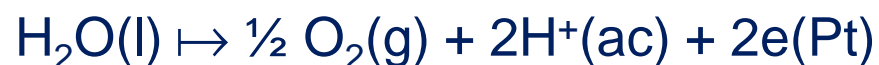
Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

Electrolito...ácido nítrico

¿cuáles son las reacciones electroquímicas?



Cátodo $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$



Anodo $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$

Conclusión; el anión complejo inerte, pero si fuera un halogenuro tendría reacciones de oxidación y reducción.

Ejemplo; si es HCl podríamos tener como reducción; $\text{Cl}^- \mapsto \text{Cl}_2$ y como oxidaciones;



¿Cómo se cual ocurre? Estudiando el potencial verdadero irreversible de cada sistema, el menor que se obtiene es el que ocurre antes.

Ejemplos de Reacciones en Celdas Electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo

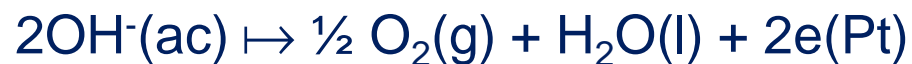
Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

Electrolito...hidróxido de potasio

¿cuáles son las reacciones electroquímicas?



Cátodo $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.83 \text{ V}$



Anodo $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.68 \text{ V}$

Conclusión; el solvente se descompone igualmente pero la igualación muestra cambio de pH por el medio alcalino, pero el potencial total sigue siendo el mismo; 1.23 V.

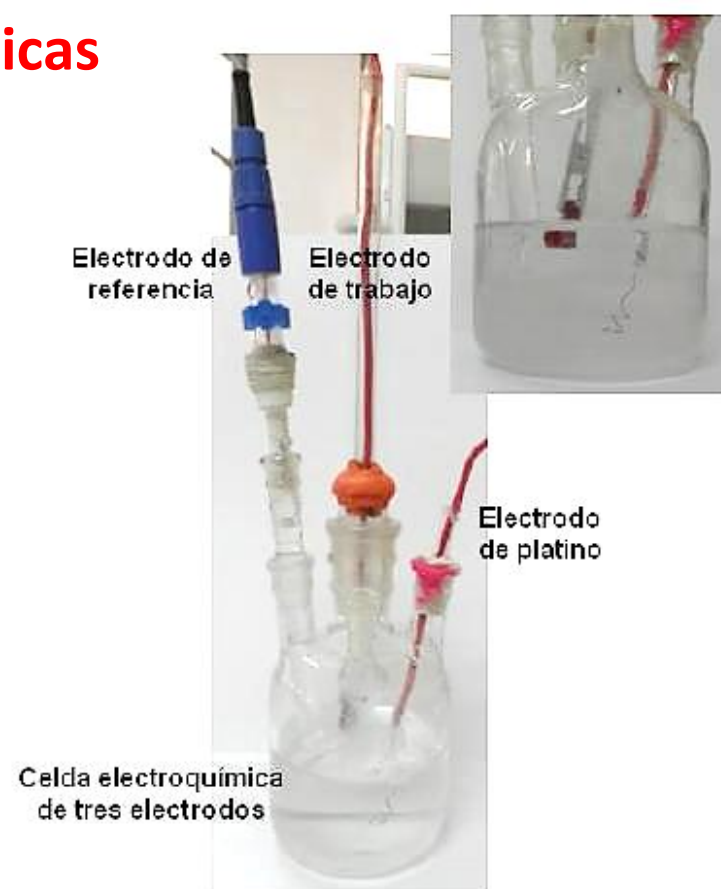
Ejemplos de Reacciones en Celdas Electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo

Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

Electrolito...hidróxido de sodio

¿cuáles son las reacciones electroquímicas?



Cátodo $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.83 \text{ V}$



Anodo $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.68 \text{ V}$

Conclusión; el solvente se descompone igual independientemente del catión, el cual en agua es inerte. Si no hubiera solventes polares, observaríamos la reducción del catión a metal, o sea, $\text{Na}^+ + \text{e} \mapsto \text{Na}$

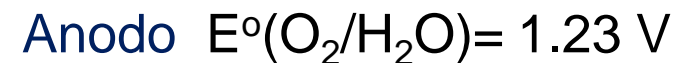
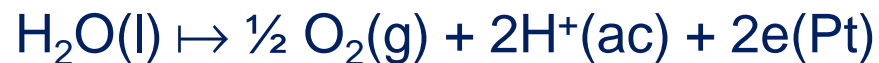
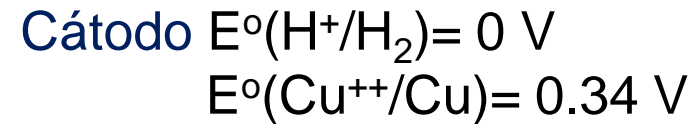
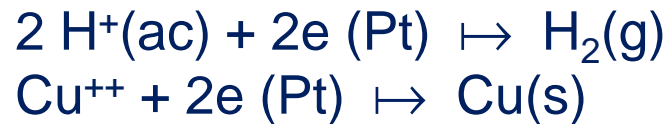
Ejemplos de Reacciones en Celdas Electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo

Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

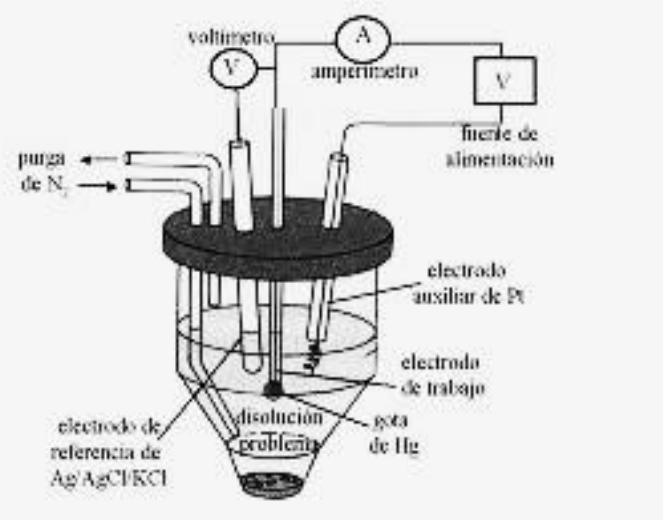
Electrolito...sulfato de cobre + ácido sulfúrico

¿cuáles son las reacciones electroquímicas?



Conclusión; a pesar del menor potencial del hidrógeno, ocurre primero la deposición del cobre metálico...hay que estudiar en detalle el sistema como veremos a continuación; los fenómenos irreversibles propios de las reacciones definen los procesos que ocurren finalmente.

Ejemplos de Reacciones en Celdas Electrolyticas

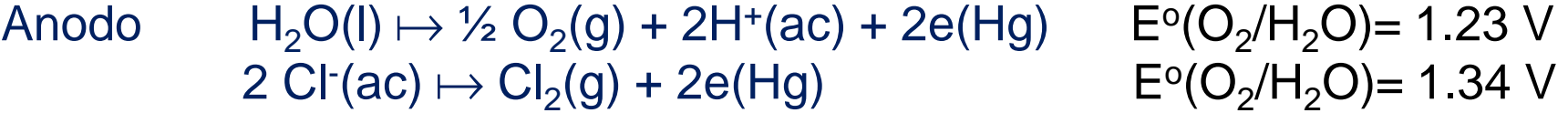
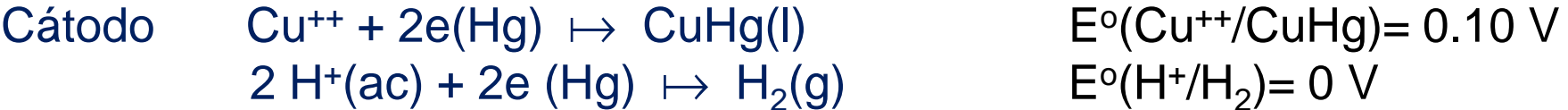


Electrodo de Trabajo de Hg..cátodo

Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

Electrolito...cloruro de cobre en medio ácido

¿cuáles son las reacciones electroquímicas?



Conclusión; primero ocurre la deposición de la amalgama de cobre y luego el desprendimiento del hidrógeno. Esto se debe no solo a los cambios de potenciales normales como vamos a ver mas adelante, sino a los fenómenos irreversibles asociados.

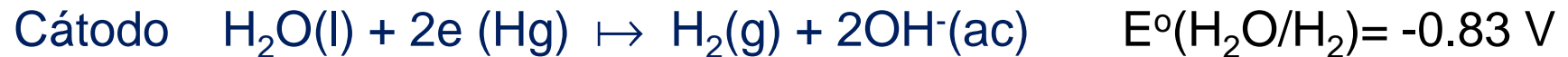
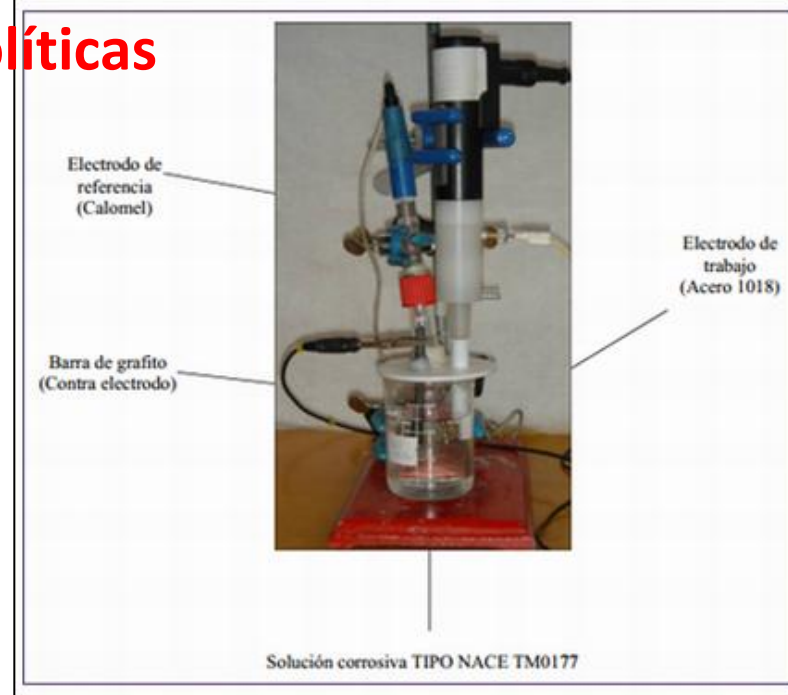
Ejemplos de Reacciones en Celdas Electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Hg..cátodo

Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

Electrolito...hidróxido de sodio

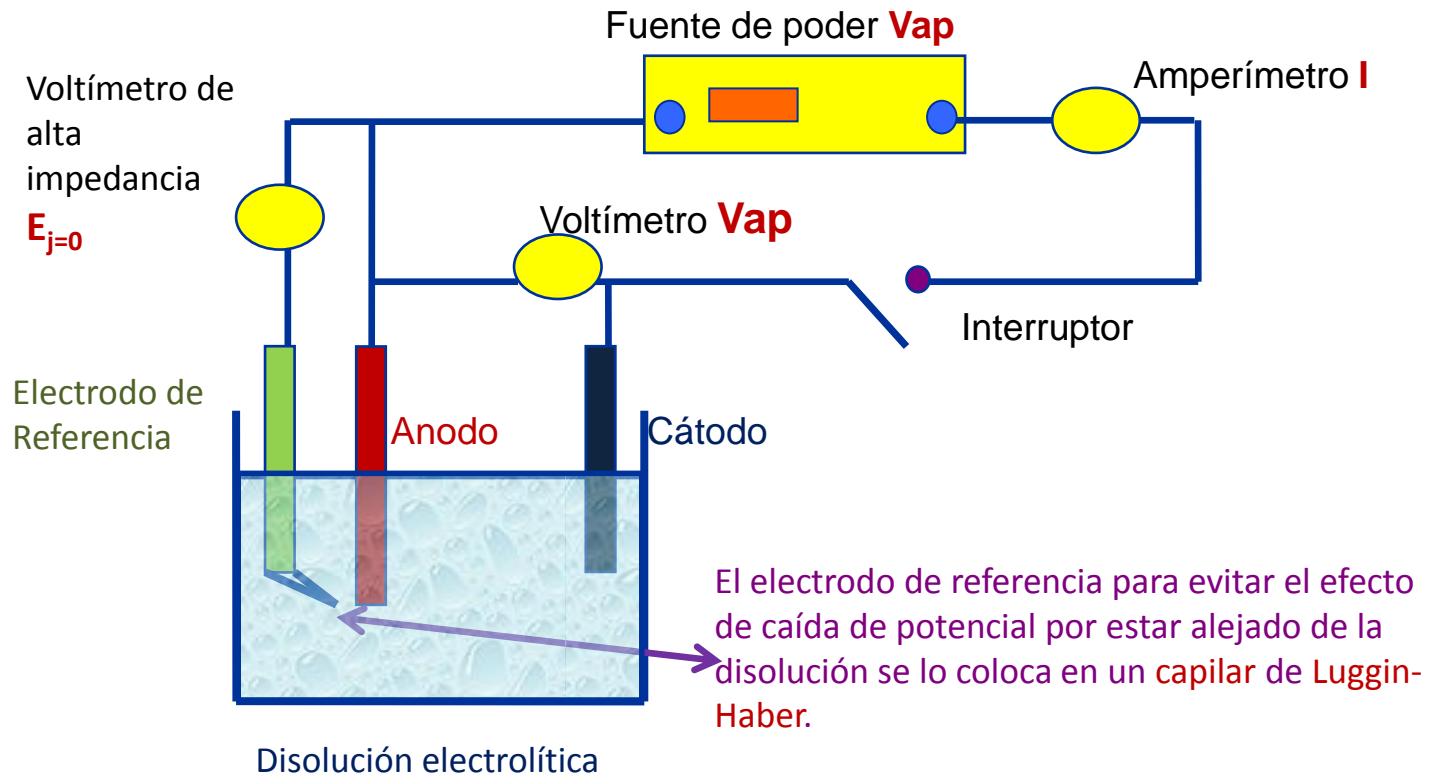
¿cuáles son las reacciones electroquímicas?



Conclusión; el solvente se descompone igualmente pero la igualación muestra cambio de pH por el medio alcalino, pero el potencial total sigue siendo el mismo; 1.23 V. Como no hay otras especies en solución, el proceso total es como si tuviera electrodos inertes.

Celda electroquímica a tres electrodos

La forma apropiada para medir lo que ocurre en un proceso electrolytico es con un sistema a 3 electrodos; **electrodo de trabajo** (el que interesa medir), **electrodo auxiliar o contraelectrodo** (el que cierra el circuito) y **electrodo de referencia** (con el cual se comparan los potenciales). El **electrodo de trabajo** será **ánodo** (oxidación, polo positivo) y se medirá con respecto al electrodo de referencia (de potencial cte y conocido) si es el que nos interesa determinar sus reacciones (ver dibujo). Si interesa el cátodo, se conecta el referencia a él.



Celda electroquímica a tres electrodos

La medida del potencial del ánodo y cátodo, o sea la fuente de poder se realiza mediante un **voltímetro común** en paralelo, V_{ap} , mientras la corriente que circula entre ellos mediante un **amperímetro** en serie, I .

El **voltímetro electrónico de alta impedancia** mide el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia a corriente nula para evitar cambios en la velocidad de las reacciones, $E_{j=0}$.

