

RESOLUCIONES: ELECTRODICA

Ejercicio 1.

Se trata de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en una solución de ácido sulfúrico sobre un cátodo de mercurio, por tanto:



Debemos utilizar la ecuación de Tafel para una electrorreducción, que en forma genérica se expresa:

$$\eta = a + b \log j \quad (1)$$

y si utilizamos todos los parámetros involucrados, se expresa:

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{\beta n F} \log j_0 - 2.303 \frac{RT}{\beta n F} \log j \quad (1)$$

Mediante la curva de η vs $\log j$ obtengo los parámetros de la curva, **a** como término independiente y **b** como la pendiente de la misma, y luego determinar β a partir de la pendiente según:

$$\beta = -\ln 10 RT / b n F = \mathbf{0.30} \quad (2)$$

y finalmente el valor de la densidad de corriente de intercambio se halla como:

$$j_0 = 10^{-a/b} = \mathbf{7.95 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}} \quad (3)$$

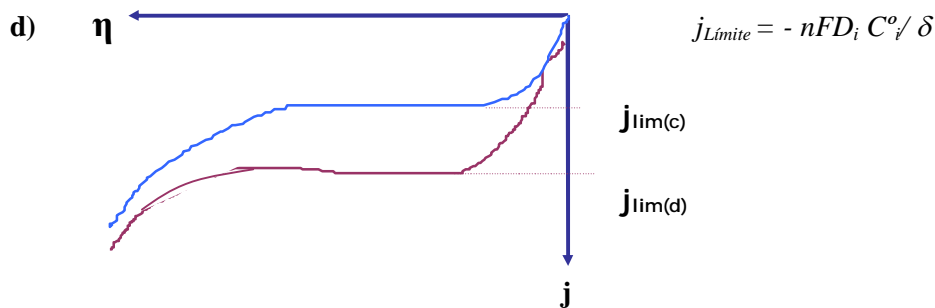
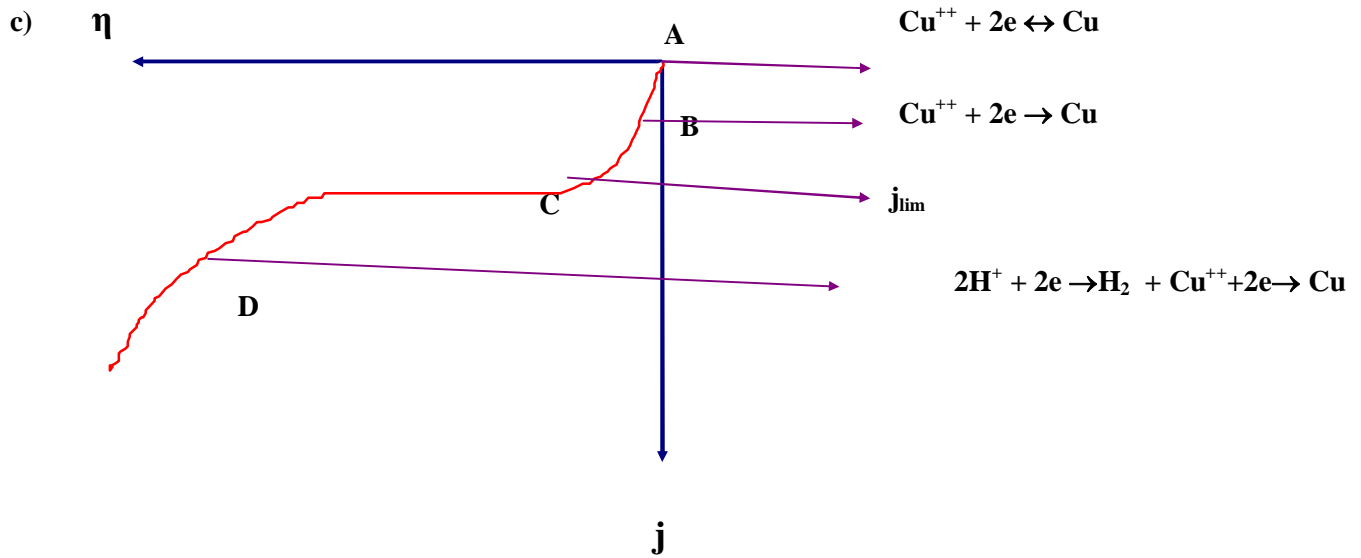
Ejercicio 2.

a) 1: Amperímetro, mide I entre B y C conectado en serie.

2: Voltímetro mide diferencia de potencial entre B y C conectado en paralelo

3: Voltímetro de alta impedancia, mide el potencial de circuito abierto entre B y A conectado en paralelo.

b) El instrumento 3 medirá 0.0V debido a que ambos electrodos A y B son de la misma naturaleza y por el circuito no circula corriente.



Ejercicio 3.

a) Se define el *factor de simetría* como la fracción de la energía eléctrica involucrada en la energía libre de activación total de un proceso electroquímico. Debido a ello, éste incide en la velocidad de la reacción.

Densidad de corriente de intercambio es la densidad de corriente intrínseca de un proceso de electrodo en circuito abierto. Esta queda definida por la velocidad de los procesos anódico y catódico para dicha condición.

b) Según la ecuación de Butler-Volmer,

$$j = j_0 \left[\exp((1-\beta)nF/RT)\eta - \exp(-\beta nF/RT)\eta \right]$$

Cuando $\beta = 0.25$ la contribución del primer término se ve favorecida, por lo tanto, la reacción de oxidación es la que contribuye mayoritariamente.

Para el caso de $\beta = 0.50$, se observa la misma contribución para las ramas anódica y catódica del proceso total.

Cuando el valor del factor de simetría es 0.75, la rama que más aporta al proceso total es la catódica. De esta forma la reacción de reducción es la que brindará el mayor aporte a la densidad de corriente total del sistema.

c) Este caso es más sencillo pues el valor de la densidad de corriente de intercambio multiplica a los dos términos de la Ecuación de Butler y Volmer.

$$j = j_o [exp((1-\beta)nF/RT)\eta - exp(-\beta nF/RT)\eta]$$

Cuando j_o es igual a $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, estamos en condiciones de máxima velocidad de reacción puesto que todas las corrientes para sobrepotenciales distintos de cero estarán por encima de ese valor. Entonces en una curva $j = f(\eta)$ tendremos que en un mínimo desplazamiento del valor $\eta = 0$, la densidad de corriente se dispara en forma casi paralela a la ordenada. Como ejemplo tenemos la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre platino en medio ácido.

El caso opuesto es para $j_o 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$, estamos en condiciones de mínima velocidad de reacción. Entonces en una curva $j = f(\eta)$ tendremos que en un mínimo desplazamiento del valor $\eta = 0$, la densidad de corriente será prácticamente nula y debemos alejarnos bastante del equilibrio ($\eta = 0$) para lograr densidades de corriente distintas de cero. Gráficamente tendremos que la densidad de corriente estará muy alejada del eje de las ordenadas.

Ejercicio 6.

Una celda galvánica es un arreglo de dos electrodos en los cuales transcurren las reacciones electroquímicas en forma espontánea. Debido a que existen una reacción de reducción y otra de oxidación en la celda se establece el pasaje de electrones a través de los cables conductores. Se suelen unir los terminales por una resistencia, un motor, esto es, un consumidor de energía. La celda galvánica es entonces un generador de energía eléctrica.

a) El potencial de la misma en circuito abierto ($E_{abierto}$) se puede calcular por la ecuación de Nernst:

$$E_{abierto} = E^o + RT/nF \ln(a_{Ox} a_e/a_{Red})$$

b) El potencial de una celda galvánica en cortocircuito (sistema de corrosión) es nulo.

$$0 = (E_{cát})_{I=0} - (E_{án})_{I=0} + \eta_{cát} - \eta_{án} - RI$$

c) El potencial de la celda en circuito cerrado ($E_{cerrado}$) se debe calcular utilizando la expresión:

$$E_{cerrado} = (E_{cát})_{I=0} - (E_{án})_{I=0} + \eta_{cát} - \eta_{án} - RI$$

Ejercicio 7.

Una *celda electrolítica* es un arreglo de tres electrodos que mediante una fuente externa de potencia es capaz de modificar la composición del medio electrolítico. Entre *electrodo de trabajo* y *auxiliar* fluye una corriente provocada por la fuente externa y entre *electrodo de trabajo* y *referencia* se desarrolla una diferencia de potencial la cual va disminuyendo paulatinamente al incrementarse la corriente eléctrica. Esa corriente es una consecuencia de las reacciones electroquímicas no espontáneas de oxidación y de reducción en *electrodo de trabajo* y *auxiliar*. La celda electrolítica es entonces una transformadora de sustancias químicas.

- a) El potencial del electrodo de trabajo se mide en equilibrio con respecto a un electrodo de referencia mediante un voltímetro de alta impedancia.
- b) Entre electrodo de trabajo y auxiliar se mide una diferencia de potencial que es igual a la entregada por la fuente externa. Esta se mide con un voltímetro común.
- c) Entre *electrodo de trabajo* y *auxiliar* circula una corriente provocada por la fuente externa que se mide con un amperímetro o un galvanómetro.

Problema 1.

a) $j_0 = 10^{-a/b} = 3.46 \cdot 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$

b) $E_j = E_{j=0} + \eta_{act}$

$$E_{j=0}(M^{2+}/M) = E^0(M^{2+}/M) + 0.059/2 \log [0.001] = -0.339 \text{ V}$$

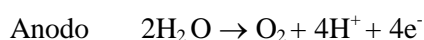
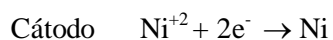
$$\eta = -0.06 \log j + 0.06 \log j_0 = -0.018 \text{ V}$$

$$E_j = E_{j=0} + \eta_{act} = -0.339 - 0.018 = -0.357 \text{ V}$$

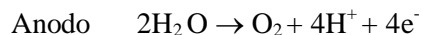
Problema 2.

Las reacciones posibles son;

Primera posibilidad



Segunda posibilidad



Hay que estudiar que combinación de reacciones ocurren a una densidad de corriente dada, por ejemplo

$$\log j = 0.1, \text{ con } j \text{ en mA cm}^{-2}.$$

Para ello, calculo la diferencia de potencial a aplicar, V , para cada uno de los casos;

- i) depósito de Ni y desprendimiento de O_2 , y
- ii) desprendimiento de H_2 y de O_2

y elijo la diferencia de potencial más pequeña.

$$V_{\text{aplicado}} = (E_{\text{an}} - E_{\text{cat}})_{j=0} + \eta_{\text{an}} + |\eta_{\text{cat}}|$$

$$\text{con } \begin{cases} \eta_{\text{an}} = a_a + b_a \log j \\ \eta_{\text{cat}} = a_c + b_c \log |j| \end{cases} \text{ donde:}$$

$$a_a = - [2.3 RT/(1-\beta)nF] \log j_{0a} = - b_a \log j_{0a} \qquad b_a = 2.3 RT/(1-\beta)nF$$

$$a_c = [2.3 RT/\beta nF] \log j_{0c} = - b_c \log j_{0c} \qquad b_c = - 2.3 RT/\beta nF$$

Suponiendo que los efectos de transferencia de masa son despreciables.

- i) depósito de Ni y desprendimiento de O_2

$$V_1 = (E(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) - E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})) (\text{pH} = 1.0, \log j = 0.1) =$$

$$= 1.229 - 0.059\text{pH} + 0.12 + 0.18 \log j + 0.236 - 0.03 \log (\text{Ni}^{2+}) = \mathbf{1.632 V}$$

$$V_2 = (E(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) - E(\text{H}^+/\text{H}_2)) (\text{pH} = 1.0, \log j = 0.1) =$$

$$= 1.229 - 0.059\text{pH} + 0.12 + 0.18 \log j + 0.059 \text{pH} + 0.09 + 0.06 \log j = \mathbf{1.461 V}$$

Como $V_1 > V_2$ ocurren las **reacciones de desprendimiento de H_2 y O_2 antes que el depósito de Ni y liberación de O_2**

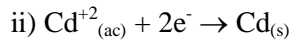
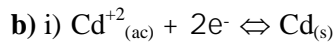
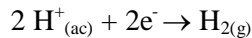
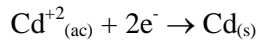
b) Se plantea que $V_1 = V_2$, con $\log j = 0.1$ y con la concentración final de $\text{Ni}^{2+} = 10^{-6}\text{M}$:

$$-0.236 + 0.03 \log (10^{-6}) = 0.059 \text{pH} + [(-0.09) + (-0.06) \cdot 0.1]$$

De aquí podemos despejar el pH requerido $\mathbf{\text{pH} = 5.37}$

Problema 3.

a) Reacciones sobre el cátodo:



iii) Si $j = j_{L,\text{Cd}}$, en este caso cuando la densidad de corriente del sistema llega al valor de la densidad de corriente límite del ión cadmio, se estará alcanzando la máxima velocidad de deposición de dicho ión en cadmio metálico. El sistema se encuentra gobernado por un proceso difusional de la especie electroactiva hacia el cátodo, y la contribución de transferencia de carga es despreciable.

iv) Si $j > j_{L,\text{Cd}}$ cualquier valor de la densidad de corriente del sistema mayor que la densidad de corriente límite del ión cadmio, será debido a la contribución de una reacción paralela a la reducción del ión cadmio, esto es, la reacción de desprendimiento de hidrógeno, por ejemplo.

c) A partir de los datos del problema, se sabe que;

$$\eta_{\text{transf.masa Cd}^{+2}} + \eta_{\text{transf.carga Cd}^{+2}} = (1/18) \eta_{\text{transf.carga H}^{+}}$$

Así, se puede escribir la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$(RT/nF) \ln [1 - (j_{\text{Cd}^{+2}}/j_{L,\text{Cd}^{+2}})] + (RT/\beta_{\text{Cd}} nF) \ln (j_{\text{Cd}^{+2}}/j_{0,\text{Cd}}) = (1/18) (RT/\beta_{\text{H}_2} nF) \ln (j_{\text{H}_2}/j_{0,\text{H}_2})$$

Sustituyendo los datos se obtiene la densidad de corriente límite del cadmio, con: $\beta = -\ln 10 RT / nF = 0.22$, y $j = nFv$.

Finalmente $j_{L,\text{Cd}^{+2}} = 0.020 \text{ Acm}^{-2}$

d) Los datos necesarios son:

- Potencial standar del par Cd/Cd⁺⁺.
- Sobrepotencial de resistencia óhmica de la disolución a electrolizar.
- Coeficiente de actividad del ión Cd⁺⁺ y H⁺.
- Área real del electrodo.
- Parámetros de Tafel para la reacción anódica.

Se supone que no hay sobrepotencial de transferencia de masa para los desprendimientos de hidrógeno y oxígeno debido a la facilidad para el desarrollo de los mismos.

Problema 4.

a) $E_{j=0} = E_{(O_2/H_2O)} - E_{(H^+/H_2)} = E^0_{(O_2/H_2O)} = 1.23 \text{ V}$

b) $E_j = E_{j=0} - |\eta_{\text{cat, total}}| - \eta_{\text{an, total}} - RI$

$$\eta_{\text{CatTM}} = (RT/nF) \ln [1 - (j/j_L)]$$

$$\eta_{\text{CatTotal}} = -0.234 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{AnTM}} = (-RT/nF) \ln [1 - (j/j_L)]$$

$$\eta_{\text{AnoTotal}} = 0.126 \text{ V}$$

$$E_j = 0.8618 \text{ V}$$

c) Control por transferencia de carga, ya que representa mas del 90% del sobrepotencial total.

d) $j_L = 1 \text{ Acm}^{-2}$

Problema 5.

a) Las reacciones de reducción y oxidación de la celda electrolítica con su correspondiente potencial de equilibrio (Nernst) son:



$$E_{\text{cat}}(j=0) = -A \text{ pH}$$



$$E_{\text{an}}(j=0) = E^0_{(O_2/H_2O)} - A \text{ pH}$$

El potencial de la celda electrolítica en circuito abierto será:

$$E_{\text{celda}}(j=0) = E_{\text{an}} - E_{\text{cat}} = E^0_{(O_2/H_2O)} \quad \text{valor independiente del pH}$$

b) $V_{ap} = (E_{an} - E_{cat})(j=0) + \sum_i |\eta_i|$

Con la expresión de cálculo de los sobrepotenciales (según Tafel) determino la diferencia de potencial a aplicar en

cada sistema. El que rinde menor valor de potencial será el más adecuado, ya que el sistema que necesite menor energía (o como es lo mismo menor potencial a aplicar) será el más eficiente. Definiendo la densidad de corriente de trabajo como 0.10 mA cm^{-2} comparamos ambos sistemas de electrodos semejantes, Pt y Fe.

Pt/Pt

$$V_{\text{ap}} = 1.229 + 0.3 + 0.18 \log(0.1) + |-0.09 - 0.06 \log(0.1)| = \mathbf{1.379 \text{ V}}$$

mientras que para el sistema de electrodos semejantes de hierro:

Fe/Fe

$$V_{\text{ap}} = 1.229 + 0.8 + 0.24 \log(0.1) + |-0.9 - 0.12 \log(0.1)| = \mathbf{2.569 \text{ V}}$$

Por lo tanto, el sistema más conveniente es el **Pt/Pt**

Problema 6.

a) Electrodos de paladio; CdSO_4 10 mM, ZnSO_4 10 mM

$$E^{\circ}_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0.40 \text{ V} \quad j_{o,\text{Cd}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}, \quad \beta_{\text{Cd}} = 0.50$$

$$E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.759 \text{ V} \quad j_{o,\text{Zn}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}, \quad \beta_{\text{Zn}} = 0.50$$

Calculemos los potenciales a la corriente j de deposición

$$E_{j(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E^{\circ}_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} + \frac{RT}{2F} \ln(\text{Cd}^{2+}) + \eta_{\text{Cd}}$$

$$E_{j(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0.40 + 0.059/2 \log(0.01) + [(2.303 RT/\beta_{\text{Cd}} n F) \log j_{o,\text{Cd}} - 2.3RT/\beta_{\text{Cd}} n F) \log j]$$

$$E_{j(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0.459 - 0.326 - 0.059 \log j = -0.785 - 0.059 \log j$$

$$E_{j(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + \frac{RT}{2F} \ln(\text{Zn}^{2+}) + \eta_{\text{Zn}}$$

$$E_{j(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.759 + 0.059/2 \log(0.01) + [(2.303RT/\beta_{\text{Zn}} n F) \log j_{o,\text{Zn}} - (2.3RT/\beta_{\text{Zn}} n F) \log j]$$

$$E_{j(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.818 - 0.372 - 0.059 \log j = -1.191 - 0.059 \log j$$

Se deposita primero el cadmio.

b) Para que se deposite el cinc se requiere alcanzar en el cátodo el siguiente potencial;

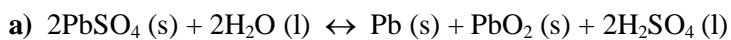
$$E = -1.191 - 0.059 \log j$$

si se iguala a la ecuación del potencial del cadmio con la (Cd^{2+}) como incógnita:

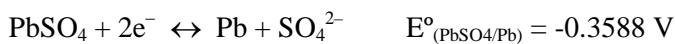
$$E = -1.191 - 0.059 \log j = -0.40 + 0.059/2 \log (\text{Cd}^{2+}) - 0.326 - 0.059 \log j$$

$$-1.191 = -0.40 + 0.059/2 \log (\text{Cd}^{2+}) - 0.326 \rightarrow (\text{Cd}^{2+}) = 1.72 \cdot 10^{-16} \text{ bajo transferencia de carga pura}$$

Problema 7.



Las reacciones electroquímicas serán:



$$E_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})} - (2.303 \text{ RT}/2\text{F}) \log (\text{SO}_4^{2-})$$

$$\text{Pues } 35 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 100 \text{ g solución} / 1.26 \text{ g cm}^{-3} = 79.36 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\text{Y } 35 / 98.08 = 0.357 \text{ moles, entonces la } (\text{SO}_4^{2-}) \text{ será } 4.496 \text{ M}$$

$$E_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})} = -0.3588 - (2.303) (8.314) (293)/2 (96500) \log (4.496) = -0.3777 \text{ V}$$



$$E_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} = E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} + (2.303 \text{ RT}/2\text{F}) \log (\text{SO}_4^{2-})(\text{H}^+)^4$$

$$\text{En este caso la } (\text{SO}_4^{2-}) = 1/2(\text{H}^+) \text{ por lo que } (\text{H}^+) = 8.992 \text{ M}$$

$$E_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} = 1.6913 + (0.029) \log [(4.496) (8.992)^4] = 1.8209 \text{ V}$$

$$\text{Entonces: } E_{\text{celda}} = E_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} - E_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})} = 2.1986 \text{ V}$$

b) La diferencia de potencial que puede entregar la pila, $E_{(\text{celda})}$, para 0.5 A en operación será:

$$E_{\text{celda}} = (E_{\text{cat}} - E_{\text{an}})_{j=0} - \sum_i |\eta_i| - 0.5 \text{ R}$$

Comencemos con el sobrepotencial de caída óhmica.

El área geométrica de las placas es: $19 \text{ cm} \times 9 \text{ cm} = 171 \text{ cm}^2$ y como la separación entre ellas es de 16.8 cm, la celda tendrá una relación $d/A = 0.098 \text{ cm}^{-1}$

La resistividad total de la celda será: $\sum_i \rho_i = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 = 35.3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$

Por otro lado: $R = \rho l/A = 35.3 \times 10^{-3} (0.098) = 3.468 \times 10^{-3} \Omega$

Como el sobrepotencial de caída óhmica será: $\eta_{\text{Ohm}} = IR$

y como se pide la diferencia de potencial para una operación de 0.5 A, en realidad tendremos:

$$\eta_{\text{Ohm}} = 0.5 (3.468 \times 10^{-3}) = \mathbf{1.734 \times 10^{-3} \text{ V}}$$

Calculemos ahora los sobrepotenciales de transferencia de carga;

$$\eta_{\text{an}} = a_{\text{an}} + b_{\text{an}} \log j$$

$$\eta_{\text{cat}} = a_{\text{cat}} + b_{\text{cat}} \log |j| \quad \text{donde: } a_{\text{an}} = -[2.3 RT/(1 - \beta) nF] \log j_{0,\text{an}} = -b_{\text{an}} \log j_{0,\text{an}}$$

$$a_{\text{cat}} = [2.3 RT/\beta nF] \log j_{0,\text{cat}} = -b_{\text{cat}} \log j_{0,\text{cat}}$$

$$\text{Entonces: } \eta_{\text{an}} = 0.6 + 0.12 \log j = 0.6 + 0.12 \log (0.5/171) = \mathbf{0.296 \text{ v}}$$

$$\eta_{\text{cat}} = -0.6 - 0.09 \log |j| = -0.6 - 0.09 \log (0.5/171) = \mathbf{-0.372 \text{ V}}$$

Calculemos ahora los sobrepotenciales de transferencia de masa.

$$\eta_{\text{an}} = -RT/nF \ln (1 - j/j_{\text{lím,an}})$$

$$\eta_{\text{cat}} = RT/nF \ln (1 - j/j_{\text{lím,cat}})$$

$$\text{pero } j_{\text{lím,an}} = 4.02 / 171 = 0.023 \text{ A cm}^{-2}$$

$$|j_{\text{lím,cat}}| = 3.86 / 171 = 0.022 \text{ A cm}^{-2}$$

Entonces, para una $j = 0.5 / 171 = 0.00292 \text{ A cm}^{-2}$ tendremos:

$$\eta_{an} = -8.314 (293) / 2 (96500) \ln (1 - 0.00292 / 0.023) = \mathbf{0.00171V}$$

$$\eta_{cat} = 8.314 (293) / 2 (96500) \ln (1 - 0.00292 / 0.022) = \mathbf{-0.00179 V}$$

Entonces:

$$E_{celda} = 2.1986 - 0.296 - 0.372 - 0.00171 - 0.00179 - 1.734 \times 10^{-3}$$

$$E_{celda} = \mathbf{1.53 V \text{ para } 0.5 A}$$

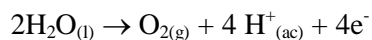
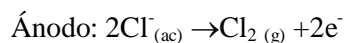
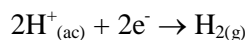
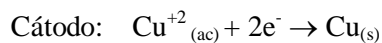
Problema 8.

a) utilizando la formula para el potencial aplicado en una celda electrolítica:

$$V_{ap} = (E_{an} - E_{cat}) (j = 0) + \sum_i |\eta_i| + \eta_{Ohm}$$

Debemos calcular el potencial a aplicar para todas las posibles combinaciones entre reacciones anódicas y cátodicas, las reacciones que requieran menor potencial serán las que ocurran a una densidad de corriente determinada.

Entonces; las reacciones serán;



Primer sistema: deposito de cobre/ formación de cloro gaseoso

$$V_{ap} = \mathbf{2.48 V}$$

Segundo sistema: deposito de cobre/ formación de oxígeno gaseoso

$$V_{ap} = \mathbf{2.29 V}$$

Tercer sistema: formación de hidrógeno gaseoso/ formación de cloro gaseoso

$$V_{ap} = 3.43 \text{ V}$$

Cuarto sistema: formación de hidrógeno gaseoso/ formación de oxígeno gaseoso

$$V_{ap} = 3.22 \text{ V}$$