

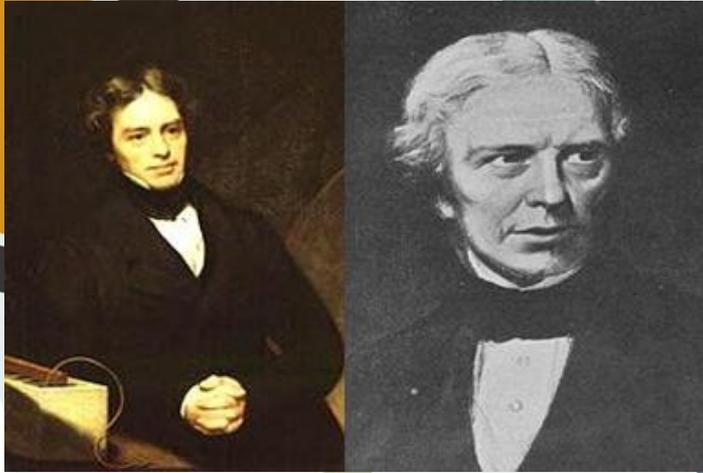


# ELECTRÓDICA

## Cinética Electroquímica y. Mecanismos de Reacción.

FISICOQUÍMICA DE LAS INTERFASES 2023

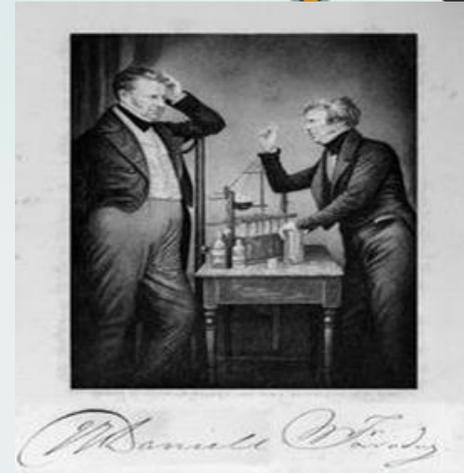
# ANTECEDENTES



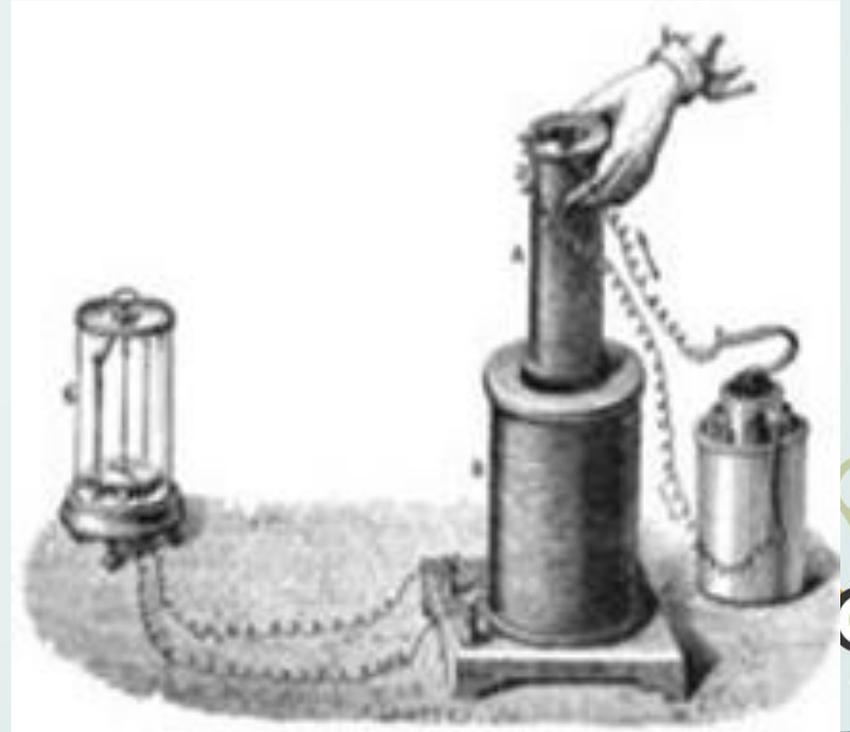
Michael Faraday

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.



# Electrólisis

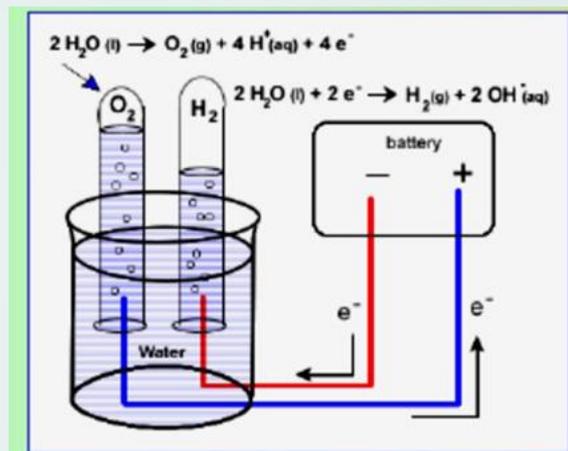
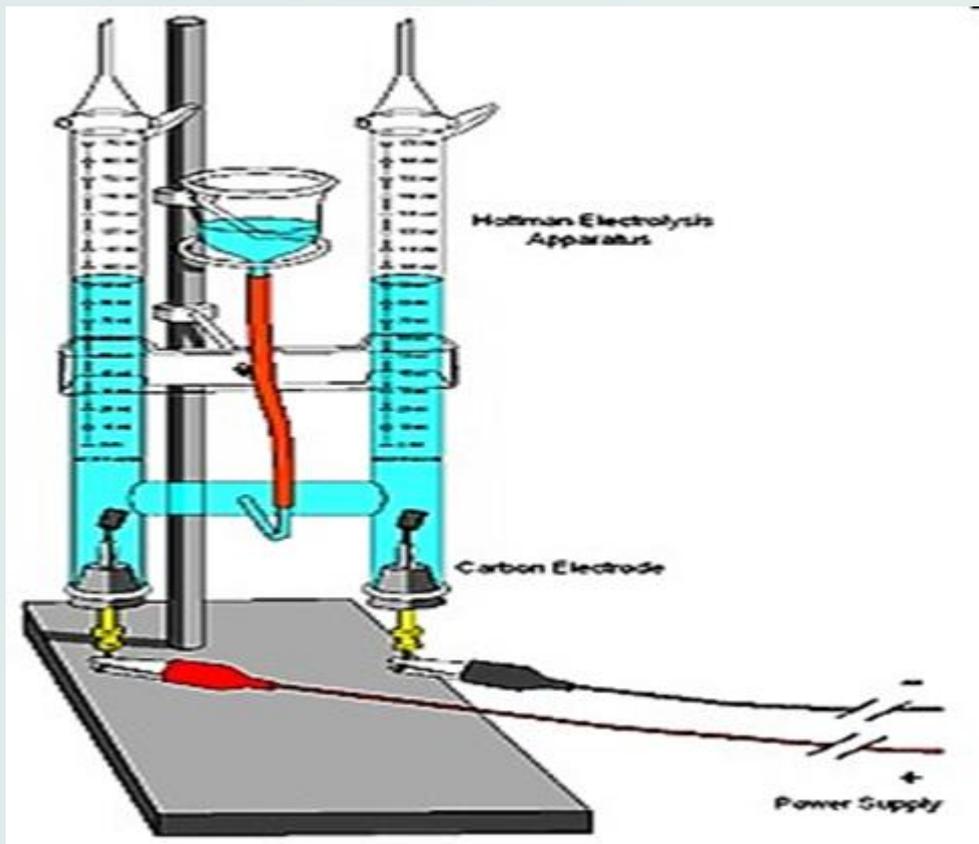


- El primer experimento registrado en **Electroquímica** fue la construcción de una pila con siete monedas de medio penique, apiladas junto a siete discos chapados en cinc y seis trozos de papel humedecidos con agua salada. Con esta pila pudo descomponer electrolíticamente al  $\text{MgSO}_4$  (**12 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

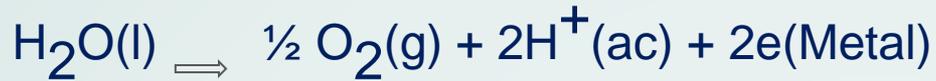
Preciso una fuente externa de poder, corriente o potencial, porque el sistema no funciona espontáneamente,  $\Delta G$  positivo.







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



$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$$

Se observa desprendimiento de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  pero termodinámicamente no es posible;

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{red}} - E_{\text{oxid}} = -1.23 \text{ V} \leq 0 \quad \Delta G_{\text{celda}} = -2FE_{\text{celda}} = 237390 \text{ Jmol}^{-1} > 0$$

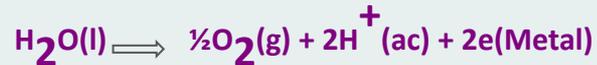
# DEFINICIÓN DE ELECTRÓLISIS

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.

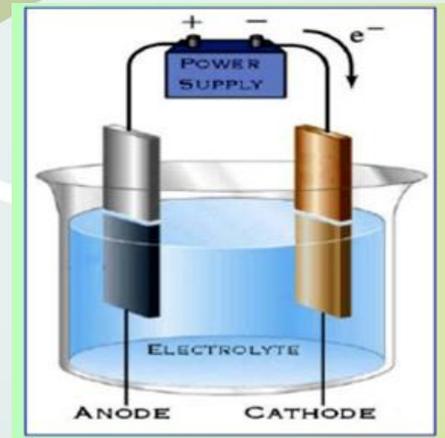
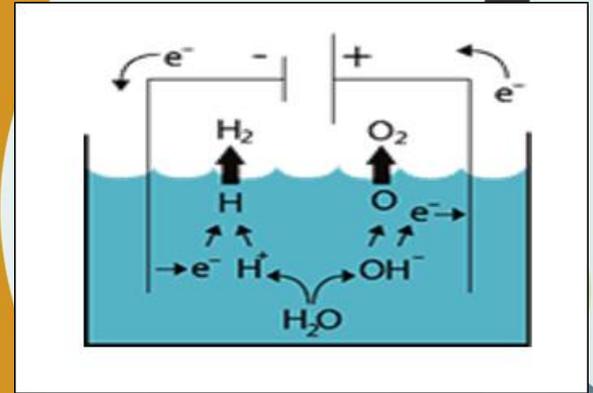
El caso más simple es el del agua:



Reacción de electrorreducción  
**Cátodo** polo negativo

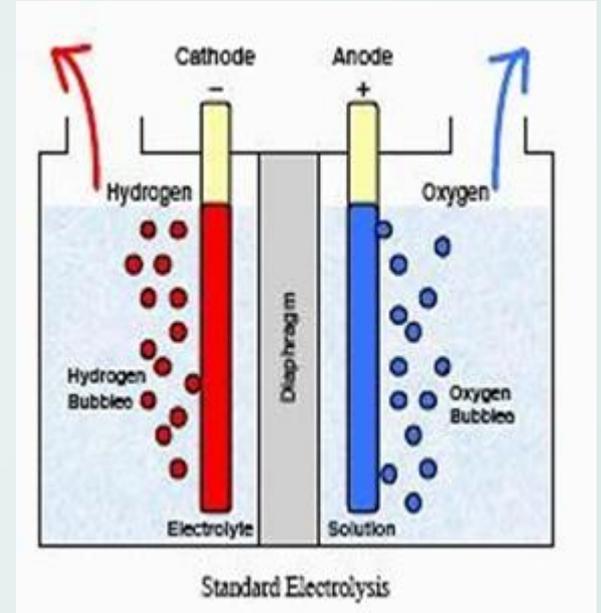


Reacción de electrooxidación  
**Ánodo** polo positivo



# Electrolizador

- Dos electrodos;
  - **Cátodo** (electrodo cargado negativamente desde el exterior)
  - **Ánodo** (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<sub>ap</sub>**, debe ser por lo menos igual a la diferencia entre los potenciales del ánodo, **E<sub>an</sub>** y cátodo **E<sub>cat</sub>** 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.



**GIIE**  
Grupo Interdisciplinario  
Ingeniería Electroquímica  
UdelaR

# Electrolizadores con membranas selectivas



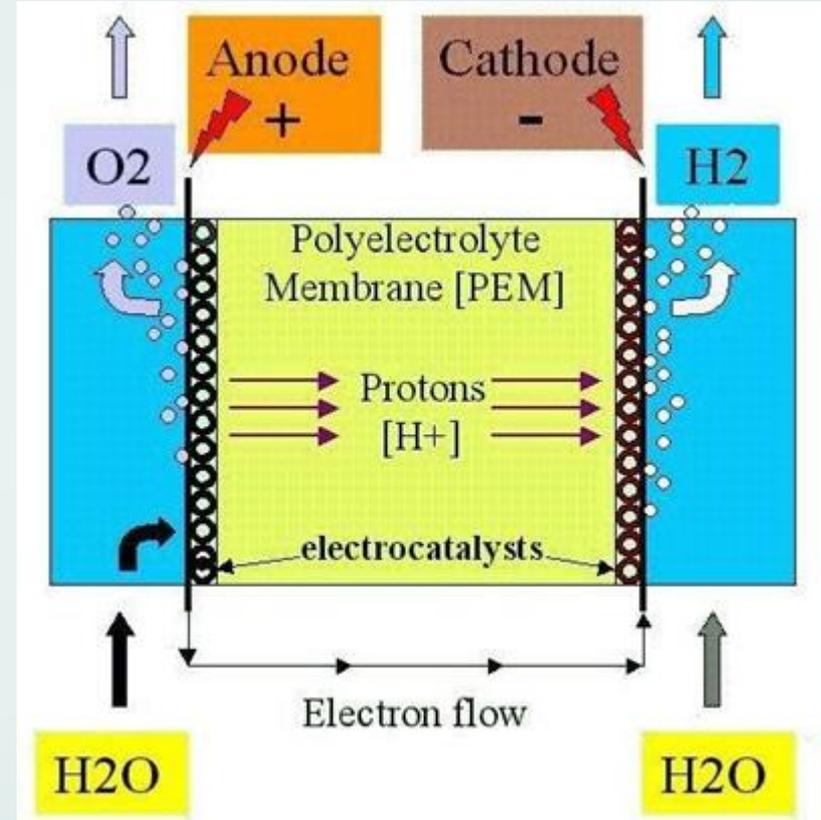
Utiliza un sólido plástico con parte hidrofílica intercambiadora de iones y una parte hidrofóbica de soporte superconductor.



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.



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 interaccionan físicamente. El medio elegido es el alcalino ( $\text{KOH}$  8 –12 M) debido a la mayor cinética de reacción no prevista por las ecuaciones vistas hasta ahora y que demostraremos más adelante.



E

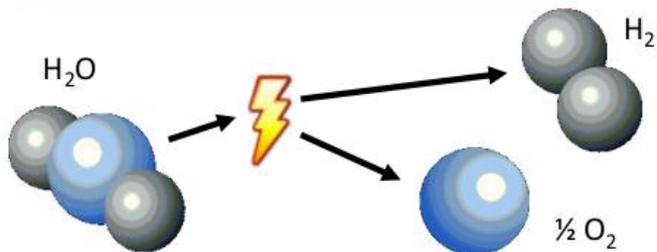
Esta velocidad de reacción no solo se ve mejorada por la temperatura, Electroizadores de óxido sólido a 500 – 800<sup>0</sup> C, sino también por el potencial o la corriente aplicadas

**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.



# Producción de hidrógeno

## Electrólisis del Agua

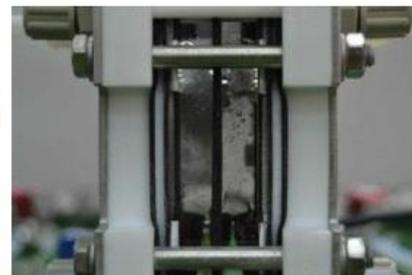


De los diferentes métodos de producción existentes, la **electrólisis del agua** permite una combinación excelente con las EERR para la generación de  $H_2$  energético.

¿dónde se realiza?



## CONCEPTOS GENERALES



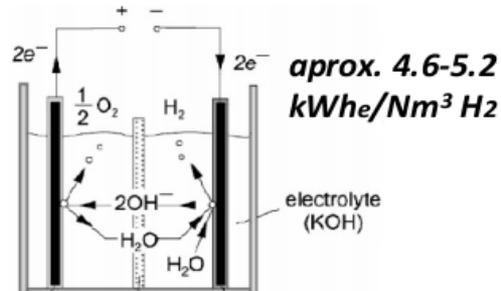
FUENTE: CNH2, FuelCellToday, Elygrid, Hydrogenics

# Tecnologías

## Electrólisis del Agua

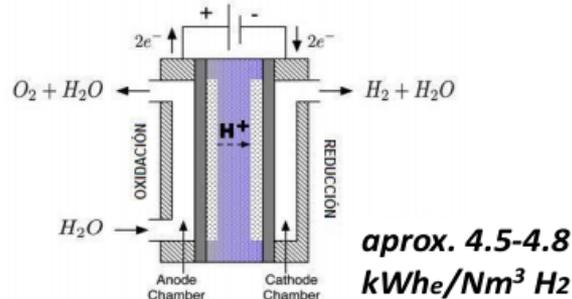
### ALCALINA

iones  $\text{OH}^-$  son los encargados del transporte iónico. El electrolito es por lo general una disolución de  $\text{KOH}$ . Las cámaras anódica/catódica se encuentran separadas por un diafragma que impide la mezcla de gases.



### ÁCIDA (PEM)

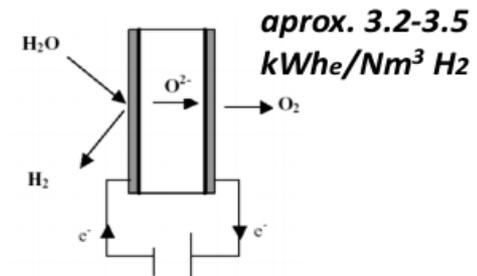
Se usa un polímero de tipo ácido, denominado PEM (membrana de intercambio de protones), como electrolito para transportar los iones  $\text{H}^+$  y al mismo tiempo para separar los gases entre las cámaras.

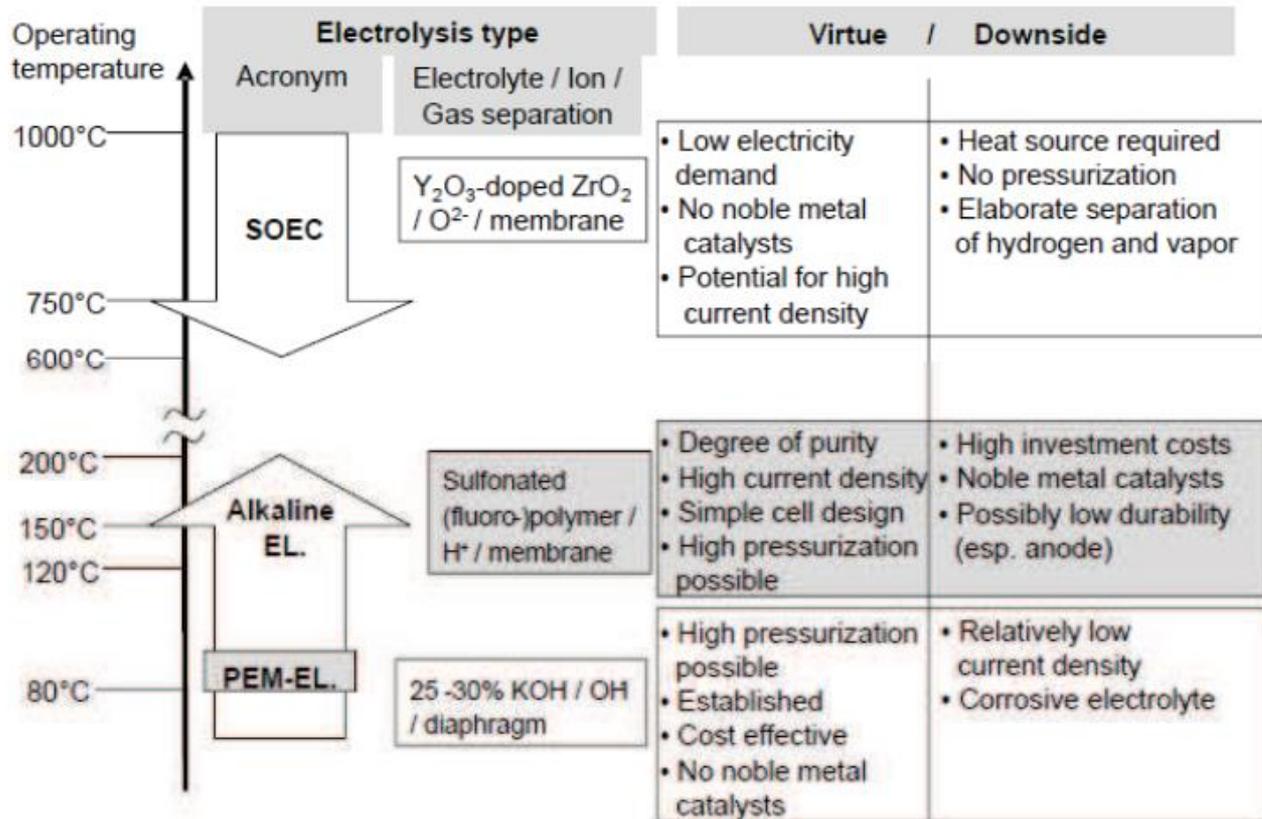


## TIPOS DE ELECTRÓLISIS

### ÓXIDO SÓLIDO

El consumo de electricidad se reduce, pero se precisa disponer de una fuente térmica de elevada temperatura. Se pueden operar con temperaturas de hasta  $1000^{\circ}\text{C}$  con electrolizadores de óxido sólido





# Electrolizadores Comerciales

## INDICADORES DE INTERÉS

### ENERGY CONSUMPTION

Cantidad de energía requerida para producir una cierta cantidad de hidrógeno. **Rangos habituales: 4.5 – 5.0 kWh/Nm<sup>3</sup> (aprox. 50-55 kWh/kg).**

● ALCALINA ≈ PEM ●

### FLEXIBILITY

Capacidad de funcionar del equipo a carga parcial, respecto al rango de operación del sistema. **Rangos habituales: PEM (0-120%), alcalina (10-100%).**

↓ ALCALINA < PEM ↑

### STACK LIFETIME

Tiempo necesario antes de reemplazar el stack de electrólisis por uno nuevo. **Rangos habituales: alcalino (90.000 h), PEM (60.000 h).**

↑ ALCALINA > PEM ↓

### COLD START-UP TIME

Tiempo de encendido del equipo hasta su capacidad de producción nominal. **Rangos habituales: alcalino (minutos), PEM (segundos).**

↑ ALCALINA > PEM ↓

### DEGRADATION

Aumento de la energía requerida para mantener la producción de hidrógeno por degradación del sistema de electrólisis. **Rangos habituales: 1-2 %/año**

↓ ALCALINA < PEM ↑

### PLANT FOOTPRINT

Espacio ocupado por el sistema de electrólisis respecto a su potencia. **Rangos habituales: 10-25 kW/m<sup>2</sup> (doble espacio en alcalino respecto a PEM).**

↑ ALCALINA > PEM ↓



## Balance de Energía y Eficiencia en Electrólisis



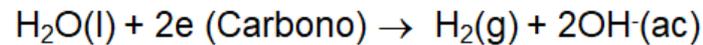
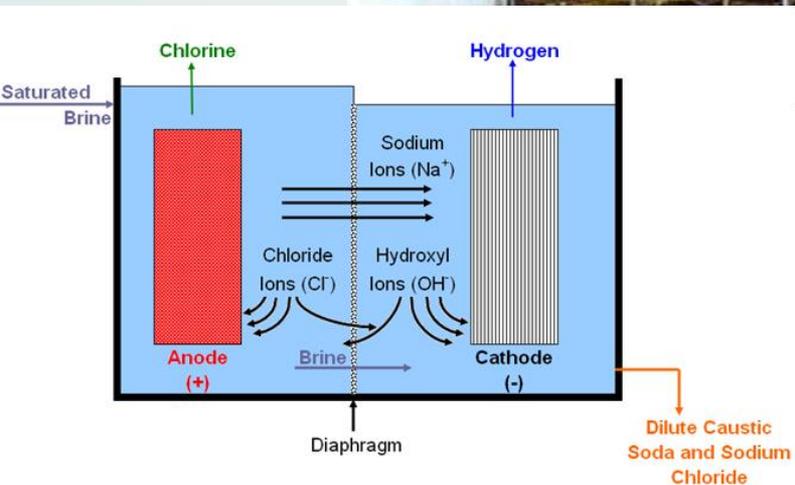
Se requiere energía eléctrica externa para producir hidrógeno y oxígeno por electrólisis. Esta se puede obtener de varias fuentes:

- combustibles fósiles
  - energía eólica
  - unidades fotovoltaicas
  - energía hidráulica
  - energía nuclear
  - baterías y pilas
- 

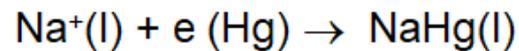
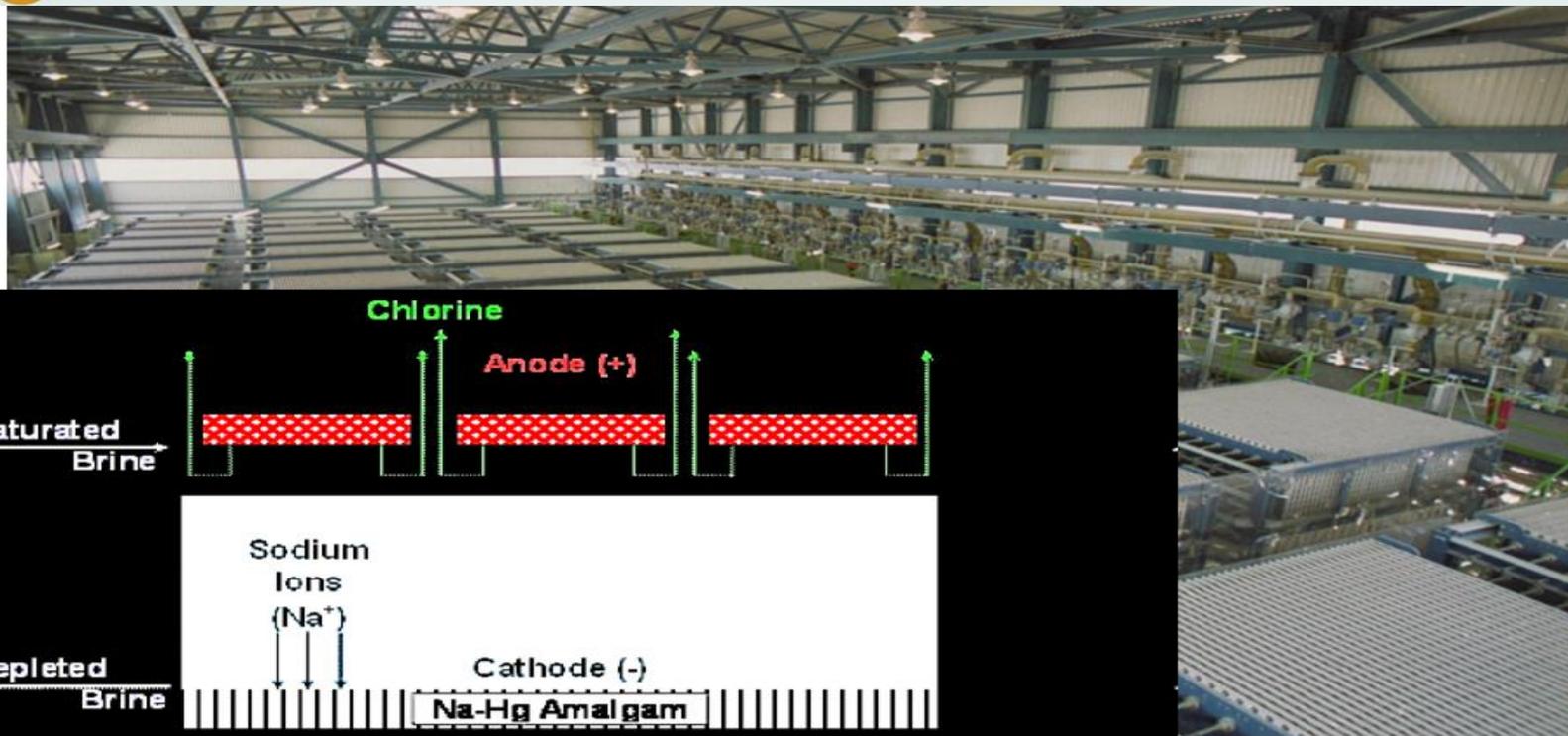
# Eficiencia

- 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 H<sub>2</sub> = 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 electrolisis: celda cloro-soda



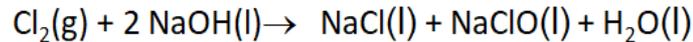
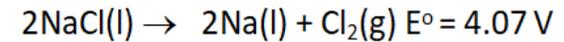
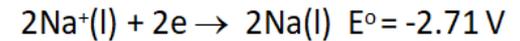
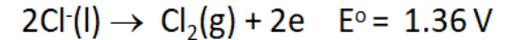
# Celda cloro-soda: Cambio de reacciones según la naturaleza de los electrodos y la solución



# Cloro soda sin agua

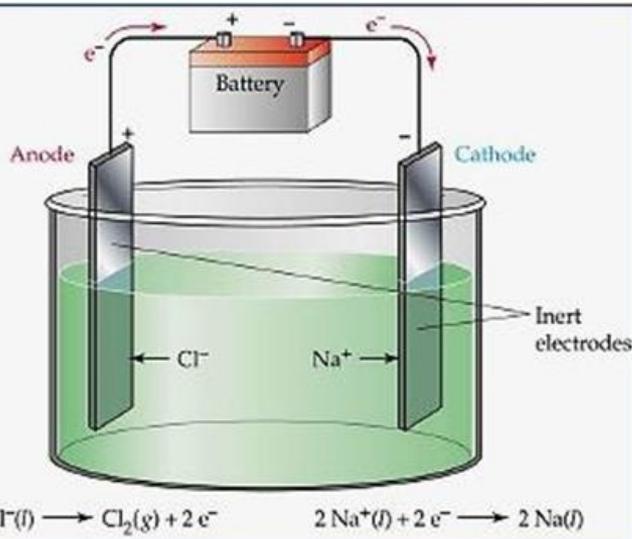
Celda Cloro-Soda sobre electrodos sólidos con electrolito fundido (sin agua) a alta temperatura..250– 400°C

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



**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.

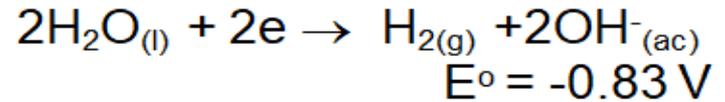
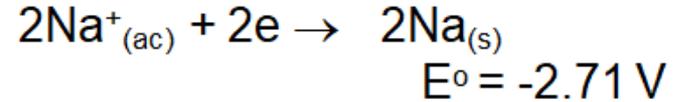


# Cloro soda con agua

La electrólisis de  $\text{NaCl}_{(ac)}$  nos muestra un resultado no esperado.

En el cátodo en lugar de depositarse  $\text{Na}$  se libera  $\text{H}_2$  del agua, ya que los potenciales son menores para la liberación del gas. El  $\text{Na}$  metálico no es estable en agua.

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

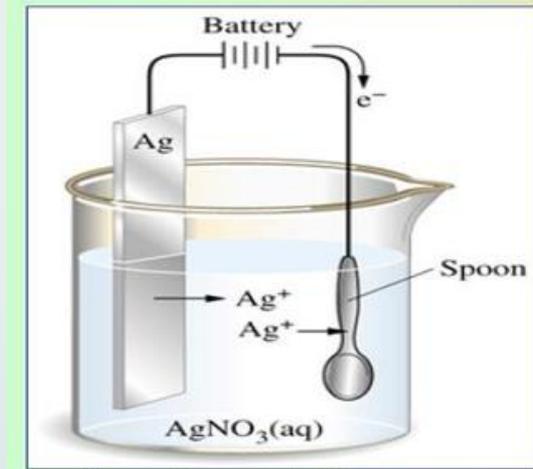


## Procesos competitivos

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: galvanoplastia

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



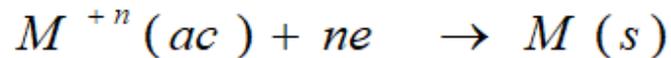
# Aspectos cuantitativos de la electrólisis: Ley de Faraday

- 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

$$Q = \int Idt$$

$$Q = Ixt$$

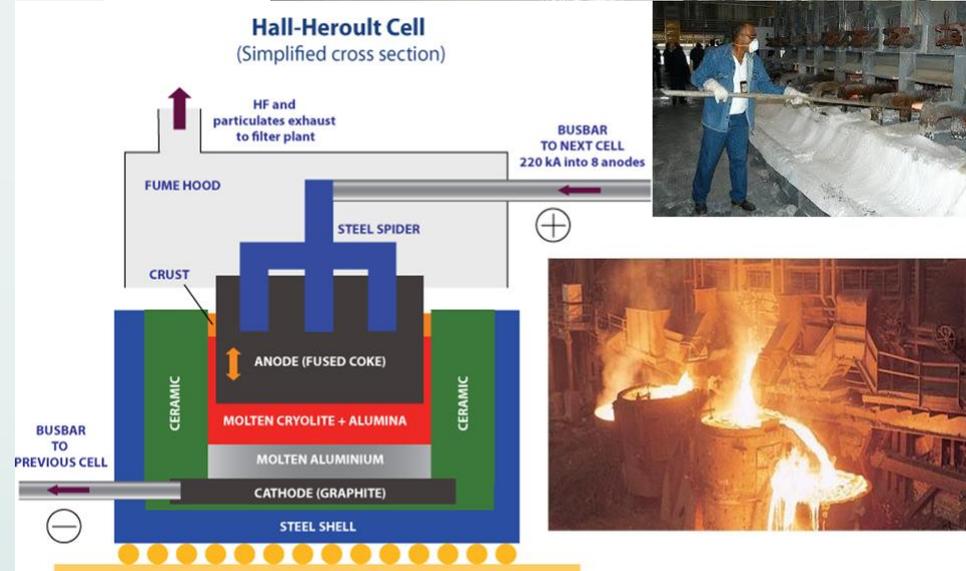
$$\text{moles} = Q / nF$$



# Otras aplicaciones industriales

Pinturas

Fabricación de Aluminio  
Proceso Hall-Heroult



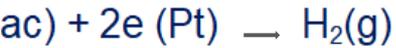
# Ejemplos de reacciones en celdas electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo

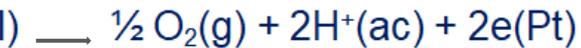
Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

Electrolito...ácido sulfúrico

¿Cuáles son las reacciones electroquímicas?

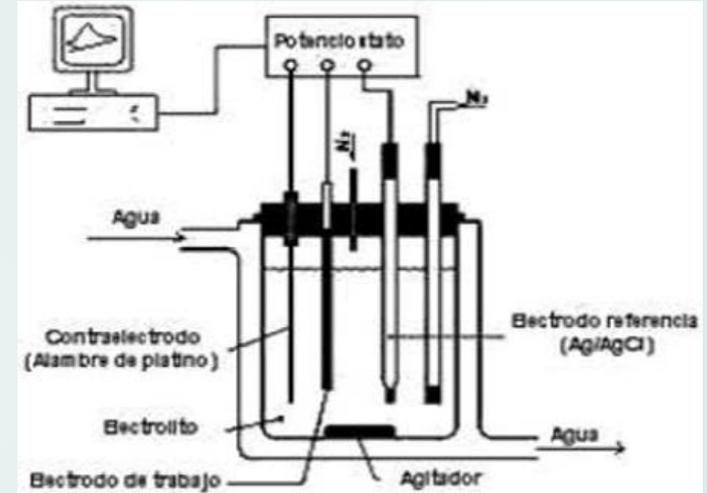


Cátodo  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$



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

**Conclusión;** el solvente se descompone, pero el Pt no reacciona (es inerte)



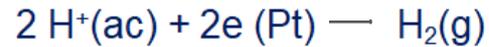
# Ejemplos de reacciones en celdas electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo

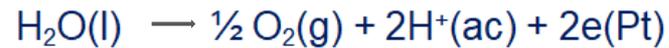
Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

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 oxidaciones;  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{Cl}^-$  a  $\text{ClO}_3^-$ ;  $\text{Cl}^-$  a  $\text{ClO}_2^-$ , etc... **¿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  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.83 \text{ V}$



Ánodo  $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40 \text{ V}$



**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.



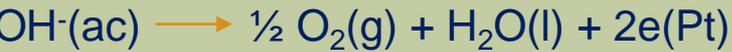
# Ejemplos de reacciones en celdas electrolíticas

**Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo**

**Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo**

**Electrolito...hidróxido de sodio**

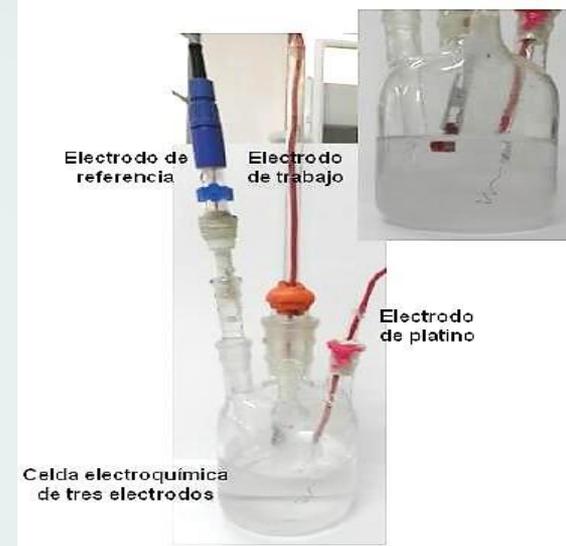
¿Cuáles son las reacciones electroquímicas?



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

Ánodo  $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40 \text{ V}$

**conclusión;** el solvente se descompone igualmente independientemente del catión, el cual en agua es hidrógeno. Si no hubiera solventes polares, observaríamos la reducción del catión a metal.



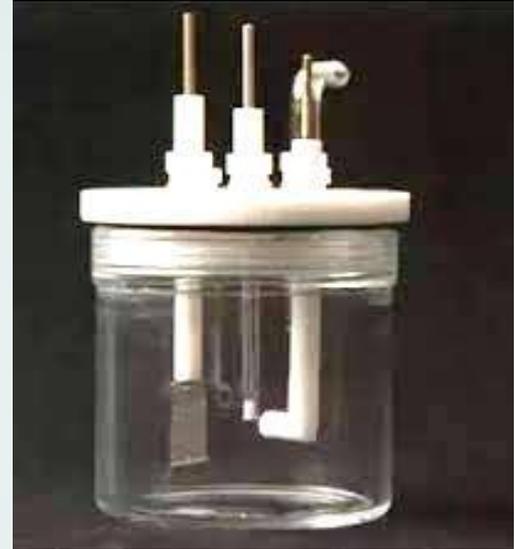
# Ejemplos de reacciones en celdas electrolíticas

**Electrodo de Trabajo de Pt..cátodo**

**Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo**

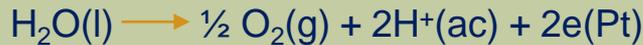
**Electrolito...sulfato de cobre + ácido sulfúrico**

¿Cuáles son las reacciones electroquímicas?



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

$E^\circ(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$



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

**Conclusión:** ocurre primero la deposición del cobre metálico; los fenómenos irreversibles propios de las reacciones definen los procesos que ocurren finalmente.



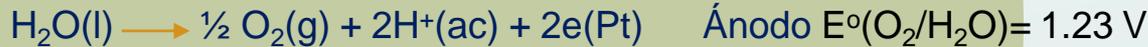
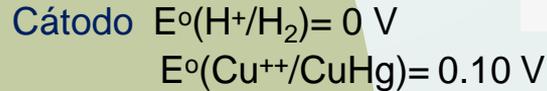
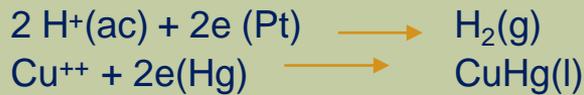
# Ejemplos de reacciones en celdas electrolíticas

Electrodo de Trabajo de Hg..cátodo

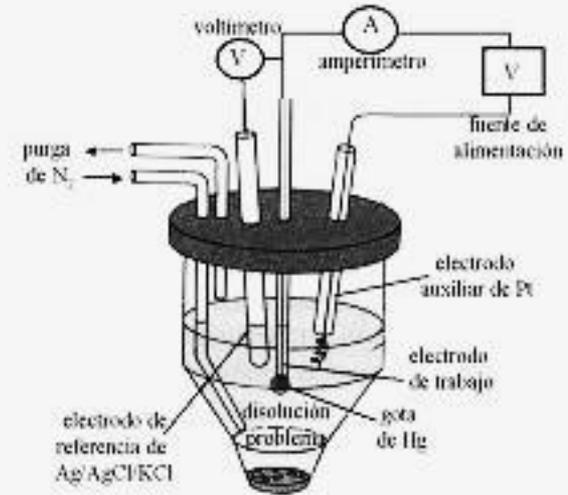
Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo

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**

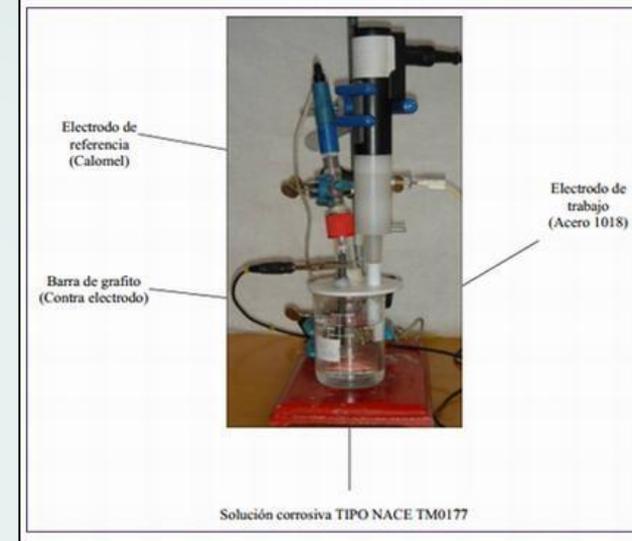
**Electrodo Auxiliar de Pt...ánodo**

**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.





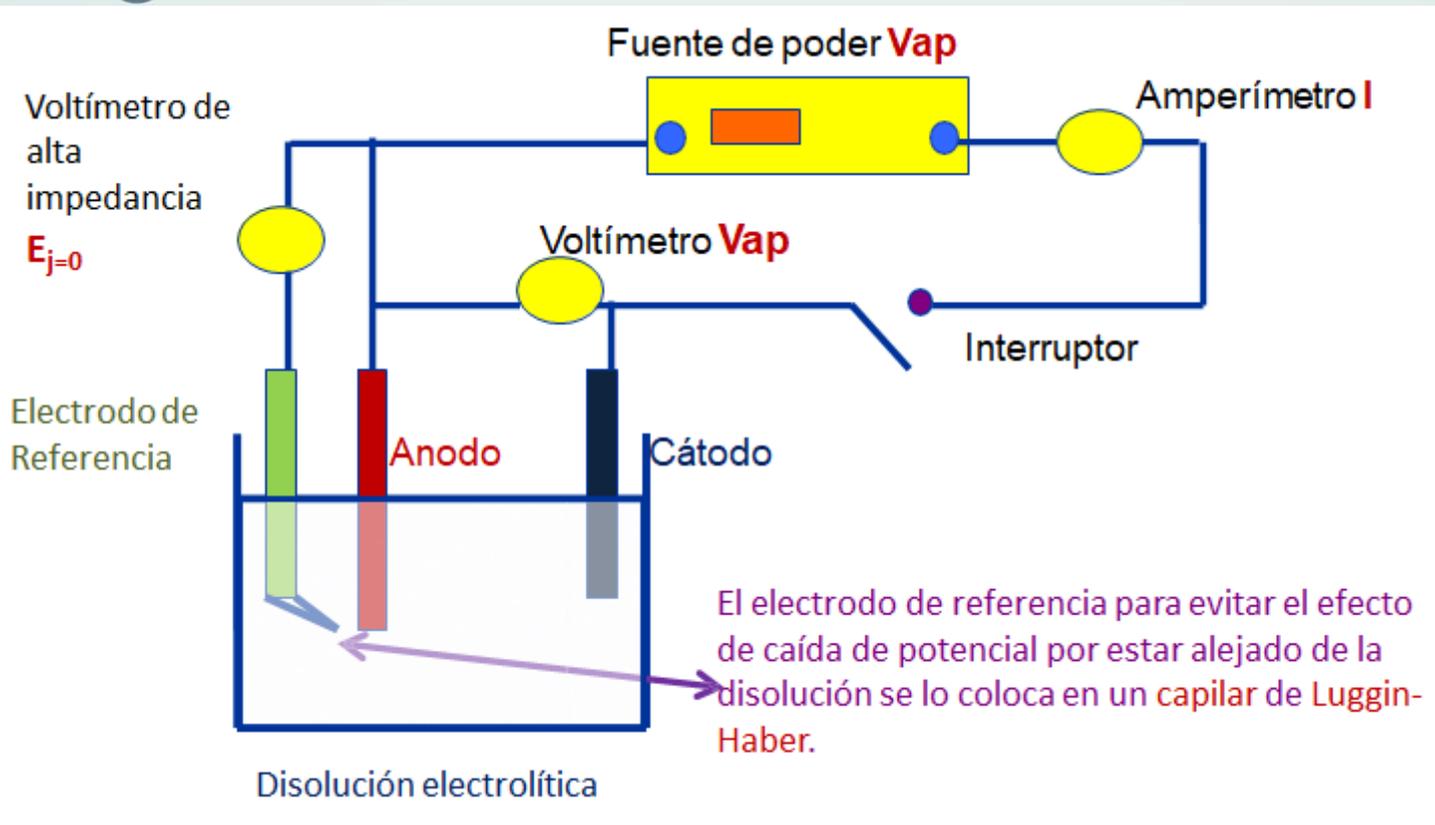
# Celda electroquímica a tres electrodos



La forma apropiada para medir lo que ocurre en un proceso electrolítico 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).

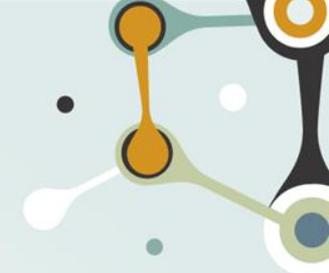
El **electrodo de trabajo** será **ánodo** (oxidación, polo positivo) y se medirá con respecto al electrodo de referencia (de potencial cte y conocido) si es el que nos interesa determinar sus reacciones (ver dibujo). Si interesa el cátodo, se conecta el referencia a él.

# Celda electroquímica a tres electrodos





# 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,  $E_{j=0}$ .

# Celda electroquímica a tres electrodos

