

# PROCESOS ELECTROQUÍMICOS 2021

## Guía de ejercicios número 1

**Nota:** Obtenga todos los datos de masas molares, constantes y potenciales redox standard que considere necesarios de tablas.

### PROBLEMA 1.

¿Cuáles son las reacciones en cada celda a continuación? ¿Los procesos propuestos, son espontáneos? Asuma que todos los sistemas son acuosos. Asuma que la hemicelda de la izquierda es el ánodo.

- (a) Ag/AgCl/KCl (1M)/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg
  - (b) Pt/Fe<sup>3+</sup> (0.01 M), Fe<sup>2+</sup> (0.1M), HCl (1M)//Cu<sup>2+</sup> (0.1M), HCl (1M)/Cu
  - (c) Pt/H<sub>2</sub> (1 atm)/HCl (0.1M)//HCl (0.1 M)/O<sub>2</sub> (0.2 atm)/Pt
  - (d) Pt/H<sub>2</sub> (1 atm)/NaOH (0.1 M)//NaOH (0.1 M)/O<sub>2</sub> (0.2 atm)/Pt
  - (e) Ag/AgCl/KCl (1 M)//KCl (0.1 M)/AgCl/Ag
  - (f) Pt/Ce<sup>3+</sup> (0.01M), Ce<sup>4+</sup> (0.1 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M)//Fe<sup>2+</sup> (0.01 M), Fe<sup>3+</sup> (0.1 M), HCl (1 M)/Pt
- 

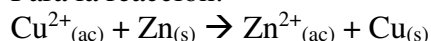
### PROBLEMA 2

Considere la celda en el item f del problema anterior. ¿Cuál será la composición del sistema cuando se complete la descarga en modo celda galvánica (es decir, hasta que se llegue a una composición de equilibrio)? ¿Cuál será el potencial de equilibrio de la celda en ese momento? ¿Cuál será el potencial de cada uno de los electrodos vs el electrodo normal de hidrógeno al final de la descarga? Asuma volúmenes iguales para cada compartimento de la celda.

---

### PROBLEMA 3

Para la reacción:



- a) Calcule la relación de actividades  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  que se obtiene cuando se alcanza el equilibrio de la reacción a 25 °C.
  - b) ¿Cuánto vale  $\Delta G^\circ$  para esta reacción a 25 °C?
  - c) El valor hallado para  $\Delta G^\circ$  ¿es válido solamente para la reacción que tiene lugar en la celda galvánica (pila), o también vale para la reacción química que tiene lugar al agregar granallas de zinc a una solución de sulfato de cobre 1 M?
  - d) En este último caso, ¿se obtiene trabajo eléctrico?
- 

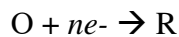
### PROBLEMA 4

Considere la reacción de electrodo  $\text{O} + n e^- \rightarrow \text{R}$ , bajo las condiciones  $C_R = C_O = 1 \text{ mM}$ ,  $\vec{k}_0 = 10^{-7} \text{ cm/s}$ ,  $\alpha_c = 0.5$ , y  $n = 1$ ,  $E^\circ = 0.5 \text{ V}$ :

- a) Calcule la densidad de corriente de intercambio. Expresé el resultado en  $\mu\text{Acm}^{-2}$ .
  - b) Grafique (en planilla de cálculo) la curva de densidad de corriente vs sobrepotencial para esta reacción para valores de densidad de corriente anódica y catódica de hasta  $600 \mu\text{Acm}^{-2}$ , asumiendo que no hay problemas por transporte de masa.
  - c) Grafique (en planilla de cálculo) el gráfico de Tafel en los mismos límites establecidos en b)
-

### **PROBLEMA 5**

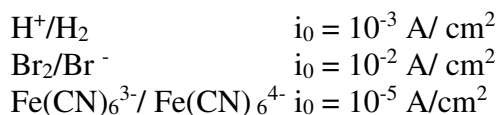
Utilice la planilla de cálculo que usted prefiera para calcular y graficar con precisión la curva corriente vs. potencial, y la curva  $\ln(\text{corriente})$  vs. sobrepotencial y potencial para la hemirreacción



- a) muestre la tabla de resultados (corriente,  $\ln(\text{corriente})$ , sobrepotencial, potencial) y realice los gráficos para los siguientes parámetros:  $A = 1 \text{ cm}^2$ ;  $C_O = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ;  $C_R = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ;  $n = 1$ ;  $\alpha_C = 0.5$ ;  $k^\circ = 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ ;  $E^\circ = -0.5 \text{ V}$  vs. electrodo de hidrógeno.
- b) Repita el ejercicio para otros rangos (más chicos y más grandes, incluyendo variaciones en el orden de magnitud) de  $k^\circ$ . Mantenga los demás valores como en a).
- c) Repita el ejercicio manteniendo todos los valores como en a), excepto  $\alpha_C$ . Repita el cálculo con valores de  $\alpha_C$  entre 0.1 y 0.9, variando de a 0.1 unidades.
- 

### **PROBLEMA 6**

Para la mayoría de los procesos electroquímicos puede considerarse que las corrientes para procesos individuales que ocurren en paralelo pueden considerarse aditivas (es decir, la corriente total observable experimentalmente se considera la suma de las corrientes individuales). Considere una hemicelda conteniendo un electrodo de Pt inmerso en una solución 1.0 M HBr y 1 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Considerando las corrientes de intercambio que se listan a continuación:



Utilice la planilla de cálculo de su preferencia para graficar la curva de corriente vs. potencial para este sistema, si se realiza un barrido de potencial desde -1.2V hasta +1.2V. Busque los valores de potencial necesarios en tablas. Para las tres reacciones, considere:  $A = 1 \text{ cm}^2$ ;  $\alpha_C = 0.5$

---

### **PROBLEMA 7**

Considere una reacción sencilla del tipo  $O + e^- \rightarrow R$ , con

- i)  $\alpha_C = 0.5$   
ii)  $\alpha_C = 0.1$

Calcule el error relativo en cada caso al calcular la corriente usando:

- a) la ecuación de Butler-Volmer completa para sobrepotenciales de 10, 20, y 50 mV.  
b) la relación de Tafel simplificada para sobrepotenciales de 50, 100, y 200mV.
- 

### **PROBLEMA 8**

En un vaso de precipitados conteniendo ácido nítrico diluido se sumergen un alambre de platino, ubicado dentro de una bureta invertida para recoger gases y una barra de plata (Ag). Los metales se conectan exteriormente a una fuente de corriente continua y se hace circular por el sistema una corriente constante de 0.5 A durante un cierto tiempo  $t$ . Al cabo de ese tiempo se recogen en la bureta de gases  $11 \text{ cm}^3$  de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) medidos en CNPT.

- a) Dibuje un esquema del sistema utilizado indicando (i) el signo y nombre de cada electrodo y (ii) el sentido de circulación de los electrones.
- b) Escriba las ecuaciones de las hemirreacciones que ocurren en cada electrodo indicando si corresponden a una oxidación o a una reducción. Escriba la reacción química total.

- c) Calcule el tiempo  $t$  de duración de la electrólisis.  
d) Calcule cuánto aumentó o disminuyó la masa del alambre de plata.
- 

### **PROBLEMA 9**

Dos celdas electrolíticas están conectadas en serie. Sabiendo que en una de ellas se depositan 0.50 g de plata metálica desde una solución de  $\text{AgNO}_3$ , calcule cuántos moles de átomos de cromo se depositarán en el cátodo de la otra celda desde una solución de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

---

### **PROBLEMA 10**

Una batería recargable de Níquel-Cadmio (Ni-Cd) está formada por un electrodo de cadmio en medio alcalino y un electrodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  sólido. Esta batería puede recargarse cuando se agota, es decir que puede funcionar como celda electrolítica al entregársele trabajo eléctrico desde el exterior. Los potenciales de reducción de las cuplas (hemirreacciones) redox que participan en la batería, a 25 °C, son:

$$E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}^0) = -0.809 \text{ V}; E^\circ(\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2) = 0.490 \text{ V}$$

donde todos los hidróxidos se encuentran en estado sólido. Suponga que el electrolito de esta batería es una solución de  $\text{pH} = 13$ .

- a) Escriba simbólicamente la celda galvánica y las reacciones electroquímicas espontáneas que ocurren durante el funcionamiento de la celda y las que ocurren durante la recarga de la misma. En ambos casos indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo y sus respectivos signos.  
b) El voltaje de funcionamiento de una filmadora es de 9.0 V. ¿Cuántas celdas de Ni-Cd deben conectarse en serie para lograr aproximadamente una batería con dicho voltaje?  
c) ¿Cuál es el trabajo eléctrico máximo que puede extraerse de una celda de Ni-Cd? ¿En qué condiciones de funcionamiento de la batería puede obtenerse este trabajo?  
d) Una batería de Ni-Cd contiene 0.1 mol de los correspondientes reactivos. Si esta batería se considera agotada cuando el 80% del reactivo limitante se transforma en producto, ¿durante cuánto tiempo deberá circular una corriente de 0.5 A para recuperar el 100 % de los reactivos, es decir, para recargar completamente la batería?
- 

### **PROBLEMA 11**

El proceso cloro-soda es el proceso por el cual se produce, a partir de una salmuera concentrada de cloruro de sodio puro, cloro gaseoso en el ánodo e hidróxido de sodio en el cátodo. En una planta determinada, el proceso tiene una eficiencia del 87 % para la producción de cloro y de un 93% para la producción de soda. La planta opera a 3.5 V

i- Calcule el costo energético para producir un cuarto de tonelada de cloro

ii- Calcule el costo energético para producir 1.5 toneladas de soda.

iii- ¿Cuántos moles de hidrógeno se producen conjuntamente cuando se produce esa cantidad de soda, si la reacción parásita que baja la eficiencia es la reducción de trazas de óxidos en el cátodo?

iv- Al hidrógeno producido, se lo debería considerar un desecho o un producto?

v- ¿A qué corriente se deberá trabajar para producir 100 kg de cloro cada 1.5 horas?

---

### **PROBLEMA 12**

El litio metálico se produce industrialmente por electrodeposición de  $\text{LiCl}$  fundido. La corriente eléctrica inyectada al sistema se aprovecha solo en un 92%. Los electrones restantes se “malgastan” en la reducción de agua residual presente en el sistema.

a- Escribir las reacciones anódicas y catódicas del proceso principal (no de las reacciones parásitas).

**b-** Si el proceso se lleva a cabo a 4.5V, y el costo del KiloWatt hora es de 0.10 US\$, calcular el costo en dólares de la energía necesaria para producir 1 tonelada de Li metálico.

**c-** ¿Con qué valor de corriente se deberá trabajar, si el ánodo tiene un área de  $4\text{m}^2$ , el cátodo tiene un área de  $2\text{m}^2$ , y se desea producir media tonelada de litio metálico diariamente? Expresar el valor de corriente como corriente total, y como corriente por unidad de área.

---

### **PROBLEMA 13**

El sodio metálico se produce a partir de una mezcla de NaCl y CaCl<sub>2</sub> fundidos (el CaCl<sub>2</sub> disminuye el punto de fusión de la mezcla). El proceso ocurre a 7 V en una celda denominada celda de Down. La reacción en el ánodo es la producción de Cl<sub>2</sub> gaseoso. Normalmente la corriente de trabajo es de  $1\text{Acm}^{-2}$ .

Preguntas:

i- Si una celda tiene un área de  $3\text{m}^2$ , ¿cuánto tiempo se requerirá para producir 1 tonelada de Na, si no existen reacciones parásitas?

ii- La reacción indeseada más importante es la producción de 30gramos de Ca metálico, por cada 1kg de Na metálico. ¿Cuál es el consumo energético del proceso para producir 1 tonelada de Na metálico puro?

iii- ¿Qué masa de Cl<sub>2</sub> se produce concomitantemente al producir esa cantidad de Na metálico en las condiciones del ítem ii?

iv- ¿Qué área de electrodo se necesitará para producir 1 tonelada de Na cada 3 días en las condiciones del ítem ii?

v- ¿Cuál es el valor de corriente que circula por el circuito externo (del rectificador de corriente a la entrada de la celda en las condiciones del ítem ii)?

vi- Un grupo de ingenieros electroquímicos intrépidos experimentó y encontró que si se trabaja a 7.5V y  $1.05\text{Acm}^{-2}$  solo se produce 4gramos de Ca metálico por cada 1kg de Na metálico. ¿Qué proceso es energéticamente más costoso, el clásico o el nuevo?

vii- ¿Con cuál de los dos procesos se obtendrá más rápidamente 1 tonelada de Na metálico?

Nota: obtenga todos los datos de masas molares que considere necesarios de tablas

---

### **PROBLEMA 14**

Un proceso análogo al proceso cloro-soda, es la producción electroquímica de cloro-hidróxido de potasio, cuya materia prima es el KCl, y que utiliza equipamiento electroquímico y condiciones casi idénticas al proceso cloro-soda.

a- ¿Cuál es el potencial termodinámico para producir simultáneamente Cl<sub>2</sub> y KOH? Buscar datos de E<sup>0</sup> en tablas.

b- Merced a todos los sobrepotenciales que afectan al sistema, el proceso se produce efectivamente a un potencial de 3.2 V. Además, hay pérdida de eficiencia debido a

i- producción concomitante de 0.05moles de O<sub>2</sub> por cada mol de Cl<sub>2</sub> producido

ii- el KOH producido solo presenta un 95% de pureza y debe purificarse *a posteriori*.

¿Cuál será el consumo energético (de la electrólisis, no de los pasos de purificación) para producir 1 tonelada de Cl<sub>2</sub>? ¿Y para producir una tonelada de KOH (pureza 100% en ambos casos)?

c- ¿si se trabaja con una corriente de  $7\text{kA m}^{-2}$ , qué área de ánodo se necesita, para que el reactor electroquímico produzca una tonelada de Cl<sub>2</sub> cada 10 horas?

Datos: temperatura del proceso 88°C

Concentración de KCl = 30% m/v

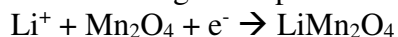
Concentración de KOH = 30% m/v

Presiones de salida de los gases: 1 atm

---

### **PROBLEMA 15**

Se tiene el siguiente proceso electroquímico de captura de litio:



mediante el cual los cationes litio pueden ser capturados de una solución de salmuera (mezcla de distintos iones) e incorporados a la red cristalina del dióxido de manganeso, donde el manganeso cambia de estado de oxidación durante el proceso de inserción.

Se trata de un proceso experimental, que se encuentra actualmente en estudio como técnica alternativa para la recuperación de litio a partir de las salmueras, sin necesidad de evaporar las mismas. El proceso se completa con la captura de aniones  $\text{Cl}^-$  en un contraelectrodo recubierto de polipirrol.

Una vez que el electrodo de óxido de manganeso se ha “saturado” en Li, los electrodos se lavan, y se introducen en una solución de LiCl diluida, se invierte el sentido de circulación de la corriente, y se libera LiCl, produciendo las reacciones opuestas. De esta manera, se obtiene una solución saturada de LiCl, que se puede secar y el LiCl se ha recuperado rápidamente, sin necesidad de evaporar grandes cantidades de agua.

Como usted podrá imaginar, el óxido de manganeso es una especie no conductora, por lo cual, una fina película del mismo debe depositarse sobre un electrodo conductor de carbón. Si la película es lo suficientemente delgada, el campo eléctrico aplicado llegará a todo el espesor de la misma, y todas las moléculas estarán en condiciones de captar iones Li.

El proceso que acabamos de describir se lleva a cabo a 0.8V (captura). Preguntas:

i-¿si se trabaja con una corriente de 50 mA, cuánto tiempo será necesario para incorporar a la estructura del óxido de manganeso 1 mol de Li?

ii-¿si la liberación de Li en la solución diluida de LiCl se lleva a cabo con una corriente de 25 mA, cuánto tiempo será necesario para liberar 1 mol de Li?

iii-Como usted puede imaginar, el proceso se lleva a cabo en modo “batch”. ¿Qué masa de óxido de manganeso será necesaria para capturar 50kg de litio en cada batch del proceso?

iv-Trabajando a las corrientes mencionadas, ¿cuánto tiempo se requerirá para capturar dicha cantidad de Li?, ¿y para liberarlo posteriormente?

v-Sabiendo que el óxido de manganeso tiene una densidad de  $5.03 \text{ g cm}^{-3}$ , y que la película suficientemente delgada como para experimentar el campo eléctrico necesario para el proceso tiene un espesor de 0.01cm, ¿qué área de carbón será necesaria para depositar todo el óxido de manganeso calculado en el ítem iii?

vi-Se determinó experimentalmente que hay una pérdida del 25% en la eficiencia de la utilización de la corriente durante el proceso de captura de Li. Ese 25% de corriente desperdiciado se debe a la oxidación del carbono que soporta al óxido de manganeso. Calcule cuál será el tiempo necesario para capturar y posteriormente liberar una tonelada de cloruro de litio.

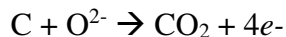
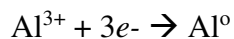
vii-Los experimentos más recientes muestran que si se trabaja con un voltaje de 750mV, y corrientes de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  (captura) y  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  (liberación), la pérdida de eficiencia en el uso de la corriente disminuye a un 19.5%. Desde un punto de vista de consumo energético, ¿bajo qué condiciones experimentales convendrá trabajar?

---

### **PROBLEMA 16**

Sabiendo que una planta donde se fabrica aluminio produce 600 toneladas de  $\text{CO}_2$  diarias solamente a partir del proceso de electroproducción, y asumiendo que el proceso en el ánodo tiene una eficiencia del 98%:

Asumiendo que las reacciones son las siguientes (estas se estudiarán en más detalle dentro de un par de clases...)



a-¿cuántas toneladas de aluminio metálico se producen diariamente, si por cada 150kg de aluminio, también se producen 25kg de sodio metálico (reacción parásita).

b-Si el voltaje del proceso es 4.3V, ¿cuál es consumo eléctrico expresado en kWatth?

c-¿Cuál es la corriente de trabajo?

---

### **PROBLEMA 17**

a-La electrosíntesis de adiponitrilo es el proceso clásico de electrosíntesis orgánica. ¿Qué densidad de corriente será necesario emplear para producir 400 toneladas de adiponitrilo cada 7 horas y media en una serie de reactores que en su conjunto poseen un área total de cátodo de 12 m<sup>2</sup>. Tener en cuenta que por cada 1kg de adiponitrilo producido, se producen concomitantemente 37 g de H<sub>2</sub> (reacción parásita), y que el proceso transcurre a 4 V.

b-cuál será el costo de dicho proceso, expresado por tonelada de adiponitrilo, si la electricidad cuesta 1\$/kWh.

Mr adiponitrilo: 108.14 g mol<sup>-1</sup>. La hidromerización de adiponitrilo a partir acrilonitrilo requiere de 2 electrones.

---

### **PROBLEMA 18**

**PENSAR CUALITATIVAMENTE LAS RESPUESTAS. NO USAR DATOS DE TABLAS**

a- Se tiene una solución 1M de NaCl en agua a 25grados centígrados, ¿cómo se puede aumentar su conductividad?

b- Dé un ejemplo de un conductor en fase líquida que tenga más resistencia que la solución anterior.

c- Dé dos ejemplos de materiales conductores sólidos (ni materiales aislantes, ni semiconductores) que muestren conductividades distintas.

---

### **PROBLEMA 19**

**PENSAR CUALITATIVAMENTE LAS RESPUESTAS. NO USAR DATOS DE TABLAS**

De cuál de los siguientes factores depende la conductividad de una solución de KNO<sub>3</sub>. Responda por qué depende o no depende de cada uno de esos factores brevemente. Nota: puede que dependa de más de un factor. En el caso de que la conductividad dependa de alguno de esos factores, indique cómo variará la misma al aumentar dicho factor.

a-temperatura; b-concentración de KNO<sub>3</sub>; c-pH de la solución; d-convección forzada; e- volumen de la solución ; b-cuál es el solvente

---

### **PROBLEMA 20**

¿Qué es un rectificador de corriente? ¿Para qué sirve? Si en una planta de producción de cloro-soda se rompe el mismo, ¿se puede seguir operando?

---

## **ALGUNAS RESPUESTAS**

**Nota:** cuentas revisadas una única vez, podría haber algún error, avisarme por favor en ese caso

**PROBLEMA 8:** c) 189.6 segundos; d)  $9.8 \cdot 10^{-4}$  moles

**PROBLEMA 9:** 1.54 mmol

**PROBLEMA 10:** a) ánodo de Cd, cátodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ;  $\Delta E^\circ = 1.299 \text{ V}$ ; (b) 7 celdas;

(c)  $-250,7 \text{ kJ/mol}$  (en condiciones reversibles!) (d) 4 hs 17 min

**PROBLEMA 11:** i) 759.3 kWh; ii) 3782.5 kWh; iii) 18750 moles; iv) producto; v) 57.9 kA

**PROBLEMA 12:** b) 1889US\$; c) 87.5 kA y  $43.7 \text{ kA m}^{-2}$

**PROBLEMA 13:** i) 38.8 h; ii) 8435.3 kWh; iii) 1.6 ton; iv)  $1.67 \text{ m}^2$ ; v) 16730 A; vi) a 7.5 V el proceso es más costoso; vii) a 7.5 V el proceso es más rápido (a igual área total de electrodos)