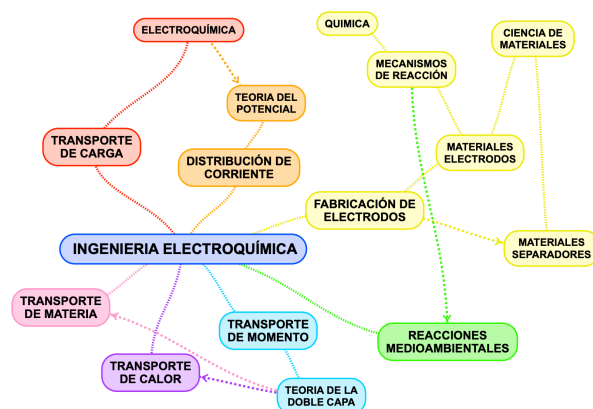


REACTORES

ELECTROQUÍMICOS

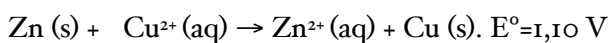
Ingeniería Electroquímica

La Ingeniería Electroquímica puede considerarse una parte de la IQ que trata con reactores y procesos electroquímicos. Como toda la IQ, está relacionada con muchas disciplinas que se pueden resumir en el siguiente cuadro:



Pila de Daniell

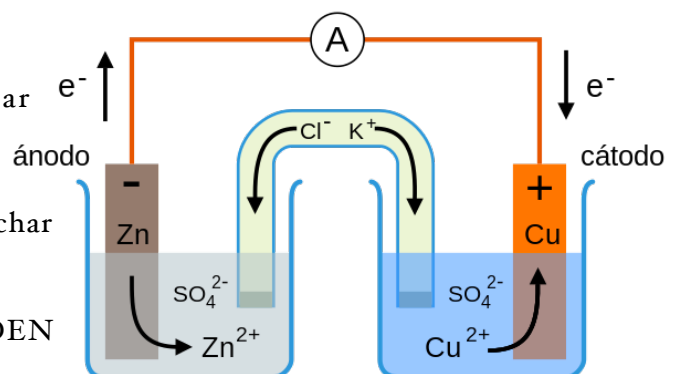
La pila de Daniell o celda de Daniell, también llamada celda de gravedad o celda de pata de gallo (llamada así por la forma del electrodo de zinc) fue inventada en 1836 por John Frederic Daniell, que era un químico británico y meteorólogo. Esta pila supuso una gran mejora sobre la pila voltaica que fue la primera celda galvánica desarrollada. La fuerza electromotriz, o voltaje o tensión teórica de esta pila es de 1,10 voltios, y la reacción química que tiene lugar es:



Producción de energía eléctrica al separar disoluciones y donde se produce RED y OX. Si mezclamos Zn y Cu también se produce reacción, pero no somos capaces de aprovechar energía.

VENTAJA: LAS REACCIONES SE PUEDEN PARAR FÁCILMENTE

DESVENTAJA: FENÓMENO HETEROGÉNEO (ELECTRODO SOLIDO) donde la DIFUSIÓN GOBIERNA LA REACCIÓN



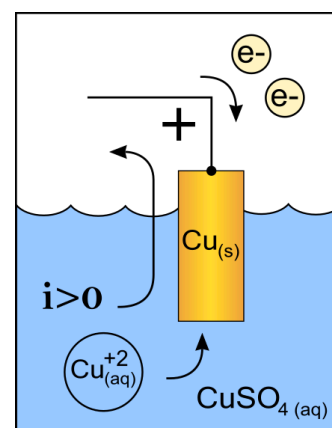
Reacciones importantes en tecnología electroquímica

Un cátodo es un electrodo que sufre una reacción de reducción, mediante la cual un material reduce su estado de oxidación al recibir electrones. Dependiendo si la celda es una célula electrolítica o una pila estará cargada positiva o negativamente.

	Pila galvánica	Célula electrolítica
Tipo de transformación	Energía química → Energía eléctrica ²	Energía eléctrica → Energía química
Electrodo positivo	Cátodo (reducción)	Ánodo (oxidación)
Electrodo negativo	Ánodo (oxidación)	Cátodo (reducción)

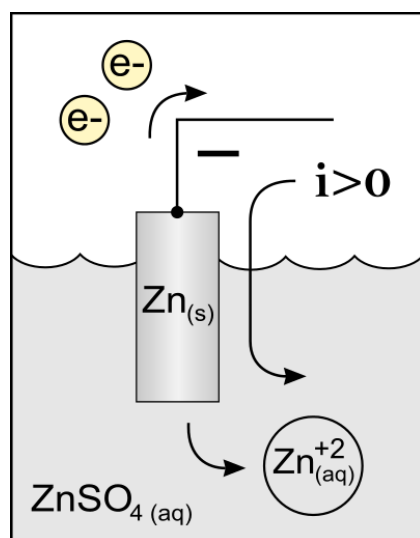
En la siguiente figura tenemos un cátodo de cobre en una celda galvánica, donde se produce la reacción de reducción del Cu^{2+} a Cu^0 .

La vinculación del cátodo al polo negativo del correspondiente generador implica la suposición de que la corriente eléctrica circula por el circuito exterior desde el polo positivo hasta el negativo; es decir, es transportada por cargas positivas, lo cual es la convención usual. Si el conductor externo es metálico, el sentido de la corriente realmente es el recorrido por los electrones hacia el polo positivo.



Sin embargo, en una celda electrolítica, el conductor es el electrolito, no un metal. En aquel pueden coexistir iones negativos y positivos, que al desplazarse toman sentidos

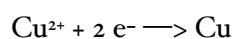
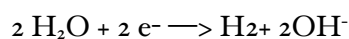
opuestos. Por convenio, se adopta que el sentido de la corriente sea del ánodo al cátodo o, lo que es lo mismo, del polo positivo al negativo.

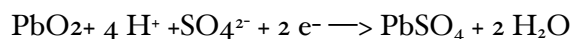
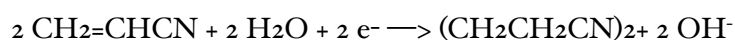
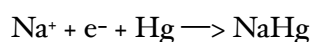


El ánodo es un electrodo en el que se produce una reacción de oxidación, mediante la cual un material, al perder electrones, incrementa su estado de oxidación. La polaridad del ánodo, positiva o negativa, depende del tipo de dispositivo y, a veces, del modo como opera, pues se establece según la dirección de la corriente eléctrica, atendiendo la definición universal de este fenómeno. En la Figura tenemos un ánodo de Zinc en una celda galvánica, donde se oxida el Zn a Zn^{2+} .

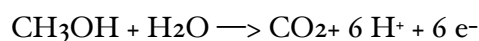
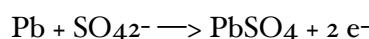
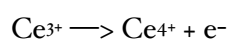
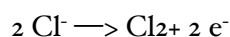
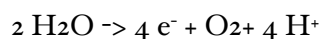
Algunas de las reacciones más comunes producidas en cátodos son

las que siguen:





Esta última es la que se produce en las baterías de 12 V de los vehículos. Mientras que las anódicas más comunes son:

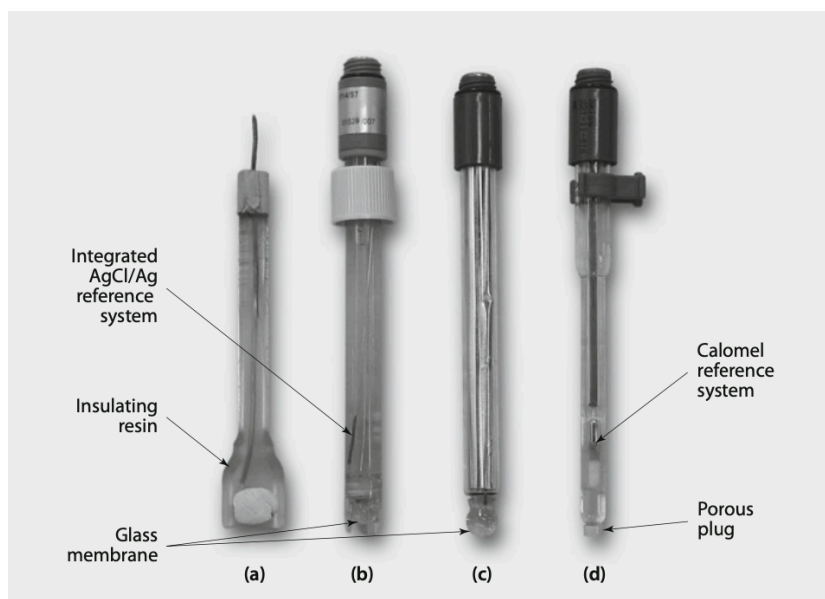


Interacciones con el electrodo

Dependiendo de las reacciones que se produzcan en las celdas electroquímicas, se presentan distintas fases e interacciones entre los reactivos, que serán importantes a la hora de abordar el diseño de un equipo. Entre las más importantes, destacamos:

- Simple transferencia de electrones, por ejemplo en la reacción $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$
- Deposición de metal en el electrodo, por ejemplo en $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$. En este tipo de sistemas el electrodo va creciendo de tamaño.
- Producción de gases, por ejemplo cuando en una disolución está presente Cl^- y se produce Cl_2 .
- Transformación de la superficie metálica, que puede dar lugar a electrodos sólidos poco estables, por ejemplo en la reacción $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Disolución del ánodo, por ejemplo en $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$.
- Formación de una capa de óxido, como en la reacción $2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- Reducción de un gas en un electrodo poroso de difusión, por ejemplo durante la reacción $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- Transferencia de electrones acoplada con reacciones químicas diversas, como en la reacción de reducción $2 \text{CH}_2\text{CHCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2 + 2 \text{OH}^-$

Electrodos de referencia



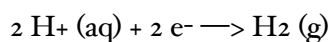
En la electroquímica, cuando una especie se reduce, otra necesariamente debe oxidarse, de forma que no es posible medir un potencial de reducción sin interferir en la reacción. Es por ello que se utilizan estándares de potencial, que proporcionan una referencia válida para todas las reacciones. Dado que el hidrógeno es capaz de oxidarse y también de reducirse, es el estándar elegido.

Un electrodo estándar de hidrógeno también

llamado electrodo normal de hidrógeno es un electrodo Redox que forma la base de la tabla estándar de potenciales de electrodos. Su potencial absoluto se estima en 4.40 ± 0.02 V a 25°C , pero para realizar una base de comparación con cualquier otra reacción electrolytica, el potencial electrolytico del hidrógeno se fija como 0 en todas las temperaturas.

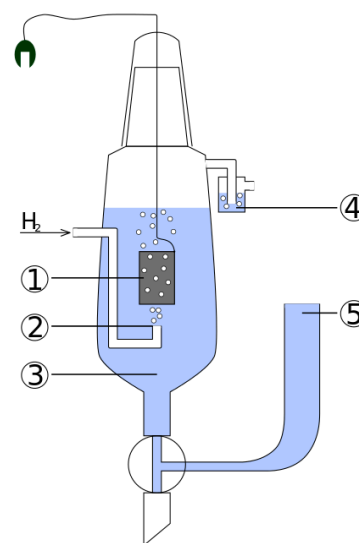
Los potenciales de cualquier otro electrodo se compara con el estándar a la misma temperatura.

El electrodo de hidrógeno se basa en la semicelda Redox:



Esta reacción de oxidación-reducción ocurre en un electrodo de platino.

El electrodo es sumergido en una solución ácida y se bombea hidrógeno gaseoso a través de él. La concentración de formas oxidadas y reducidas se mantiene como una unidad. Esto implica que la presión de hidrógeno gaseoso es igual a 1 bar y la concentración de hidrógeno en la solución es 1 mol/L. En la Figura tenemos un esquema de su construcción, donde:

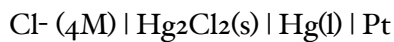


1. Electrodo de platino platinizado.
2. Bombeo de hidrógeno.
3. Solución ácida con actividad de $\text{H}^+ = 1$ mol litro⁻¹
4. Sifón para prevenir la interferencia de oxígeno.

5. Depósito a través del cual puede conectarse el segundo semielemento de la celda galvánica. Esto crea una conexión de conductividad iónica hacia el electrodo de interés.

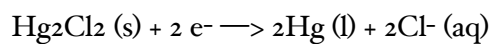
Dado que es un electrodo complicado de montar, muchas veces se recurre a otros, bien conocidos, que permiten estandarizar una reacción. Entre los más conocidos está el de CALOMELANOS, o electrodo saturado de calomelanos (SCE por sus siglas en inglés), que es un electrodo de referencia basado en la reacción entre mercurio y cloruro de mercurio (I). La fase acuosa en contacto con el mercurio y el cloruro de mercurio (I), (Hg_2Cl_2 , "calomelano"), es una disolución saturada de cloruro de potasio en agua. El electrodo está normalmente conectado por medio de una porcelana porosa a la disolución en la que está inmerso el otro electrodo. Este material poroso actúa como un puente salino.

En la nomenclatura de células electroquímicas el electrodo se escribe como:



Su montaje se puede ver en la Figura.

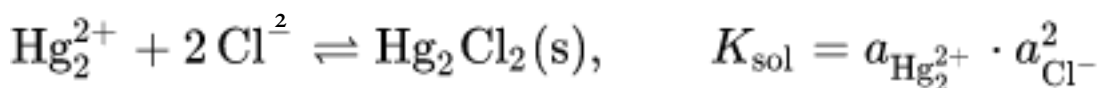
El electrodo está basado en la reacción Redox:



La ecuación de Nernst para esta reacción es:

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}} \right)$$

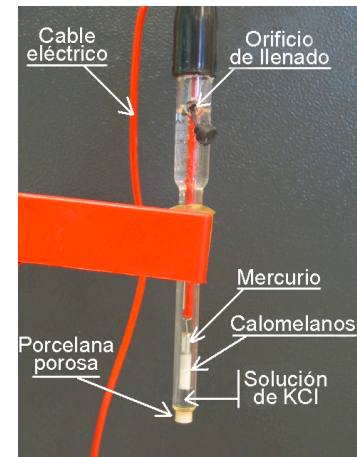
donde E° es el potencial estándar de electrodo para la reacción y a_{Hg} es la actividad para el catión mercurio (la actividad para un líquido es 1). Esta actividad se puede conocer a partir del producto de solubilidad de la reacción



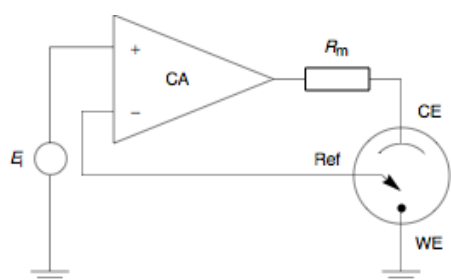
Reemplazando la actividad en la ecuación de Nernst con el valor de la ecuación de solubilidad, obtenemos la expresión

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sol}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

La única variable en esta ecuación es la actividad (o concentración) del anión cloruro. Pero como la disolución interna está saturada con cloruro de potasio, esta actividad está fijada por la solubilidad del cloruro de potasio. Cuando está saturada, el potencial Redox del electrodo de calomelanos es +0.2415 V frente al electrodo estándar de hidrógeno, pero es ligeramente mayor cuando la disolución no está saturada en cloruros.



Medida del voltaje



Un potenciostato es el dispositivo electrónico requerido para controlar una celda de tres electrodos y ejecutar la mayoría de los experimentos electroanalíticos. Un Bipotenciostato y un polipotenciostato son capaces de controlar dos electrodos de trabajo y más de dos electrodos de trabajo, respectivamente.

El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar. Se trata de un circuito eléctrico, que se describe generalmente en forma de simples op-amps.

En la Figura tenemos un esquema del mismo. Este equipo es fundamental para los modernos estudios electroquímicos con sistemas de tres electrodos para las investigaciones de los mecanismos de reacción relacionados con la química Redox y otros fenómenos químicos. Es una de las primeras formas de instrumentación química. Las dimensiones de los datos resultantes dependen del experimento. En voltamperometría, la corriente eléctrica en A se representa frente al potencial eléctrico en V. En una coulombimetría potenciostática se representan los culombios totales pasados (carga eléctrica total) frente al tiempo en segundos, incluso a través de las medidas experimentales corriente eléctrica (en amperios) frente al tiempo. Esto se hace para demostrar que el experimento se está acercando a un número esperado de culomb.

La mayoría de primeros potenciostatos podían funcionar de forma independiente, proporcionando los datos de salida a través de una huella física. Los Potenciostatos modernos están diseñados para interactuar con un ordenador personal y operan a través de un paquete de software especializado. El software automatizado permite al usuario cambiar rápidamente los experimentos y las condiciones experimentales. La importancia del

Potenciales Estándar de Reducción a 25 °C

SEMIRREACCIÓN	E°(V)
Li ⁺ (ac) + e ⁻ → Li(s)	-3.05
K ⁺ (ac) + e ⁻ → K(s)	-2.93
Ba ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Ba(s)	-2.90
Sr ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Sr(s)	-2.89
Ca ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Ca(s)	-2.87
Na ⁺ (ac) + e ⁻ → Na(s)	-2.71
Mg ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Mg(s)	-2.37
Be ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Be(s)	-1.85
Al ³⁺ (ac) + 3e ⁻ → Al(s)	-1.66
Mn ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Mn(s)	-1.18
2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ (g) + 2OH ⁻ (ac)	-0.83
Zn ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Zn(s)	-0.76
Cr ³⁺ (ac) + 3e ⁻ → Cr(s)	-0.74
Fe ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Fe(s)	-0.44
Cd ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Cd(s)	-0.40
PbSO ₄ (s) + 2e ⁻ → Pb(s) + SO ₄ ²⁻ (ac)	-0.31
Co ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Co(s)	-0.28
Ni ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Ni(s)	-0.25
Sn ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Sn(s)	-0.14
Pb ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Pb(s)	-0.13
2H ⁺ (ac) + 2e ⁻ → H ₂ (g)	0.00
Sn ⁴⁺ (ac) + 2e ⁻ → Sn ²⁺ (ac)	+0.13
Cu ²⁺ (ac) + e ⁻ → Cu ⁺ (ac)	+0.15
SO ₄ ²⁻ (ac) + 4H ⁺ (ac) + 2e ⁻ → SO ₂ (g) + 2H ₂ O	+0.20
AgCl(s) + e ⁻ → Ag(s) + Cl ⁻ (ac)	+0.22
Cu ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Cu(s)	+0.34
O ₂ (g) + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ (ac)	+0.40
I ₂ (s) + 2e ⁻ → 2I ⁻ (ac)	+0.53
MnO ₄ ⁻ (ac) + 2H ₂ O + 3e ⁻ → MnO ₂ (s) + 4OH ⁻ (ac)	+0.59
O ₂ (g) + 2H ⁺ (ac) + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ (ac)	+0.68
Fe ³⁺ (ac) + e ⁻ → Fe ²⁺ (ac)	+0.77
Ag ⁺ (ac) + e ⁻ → Ag(s)	+0.80
Hg ₂ ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → 2Hg(l)	+0.85
2Hg ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Hg ₂ ²⁺ (ac)	+0.92
NO ₃ ⁻ (ac) + 4H ⁺ (ac) + 3e ⁻ → NO(g) + 2H ₂ O	+0.96
Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2Br ⁻ (ac)	+1.07
O ₂ (g) + 4H ⁺ (ac) + 4e ⁻ → 2H ₂ O	+1.23
MnO ₂ (s) + 4H ⁺ (ac) + 2e ⁻ → Mn ²⁺ (ac) + 2H ₂ O	+1.23
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (ac) + 14H ⁺ (ac) + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ (ac) + 7H ₂ O	+1.33
Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ (ac)	+1.36
Au ³⁺ (ac) + 3e ⁻ → Au(s)	+1.50
MnO ₄ ⁻ (ac) + 8H ⁺ (ac) + 5e ⁻ → Mn ²⁺ (ac) + 4H ₂ O	+1.51
Ce ⁴⁺ (ac) + e ⁻ → Ce ³⁺ (ac)	+1.61
PbO ₂ (s) + 4H ⁺ (ac) + SO ₄ ²⁻ (ac) + 2e ⁻ → PbSO ₄ (s) + 2H ₂ O	+1.70
H ₂ O ₂ (ac) + 2H ⁺ (ac) + 2e ⁻ → 2H ₂ O	+1.77
Co ³⁺ (ac) + e ⁻ → Co ²⁺ (ac)	+1.82
O ₂ (g) + 2H ⁺ (ac) + 2e ⁻ → H ₂ O(l)	+2.07
F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻ (ac)	+2.87

ordenador consiste en que permite que los datos sean almacenados y analizados con mayor eficacia, rapidez y precisión que con los métodos históricos.

Nótese que la medida de los potenciales en equilibrio se realiza con la “pila abierta”, es decir, sin que se produzca paso de corriente neto por los electrodos, de forma que la velocidad de reacción neta, y por tanto la intensidad eléctrica, sea cero. Cuando se pretenda realizar una reacción electroquímica, se aportará la energía necesaria para invertir el proceso natural Redox y producir con ello la electrólisis.

En la siguiente tabla tenemos muchos de los potenciales de reducción más habitualmente utilizados. Nótese que los que presentan valores de E^0 positivos son los típicamente oxidares (ellos se reducen) y los negativos son reductores.

En estas reacciones se cumplen las ecuaciones indicadas.

$$E = E_{catode} - E_{anode} =$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{z} \log \left(\frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]} \right)$$

Equilibrium

$$0 = E^0 - \frac{0.059}{z} \log K$$

Célula electrolítica

Se denomina celda electrolítica al dispositivo utilizado para la descomposición mediante corriente eléctrica de sustancias ionizadas denominadas electrolitos.

Los electrolitos pueden ser ácidos, bases o sales.

Al proceso de disociación o descomposición realizado en la celda electrolítica se le llama electrólisis.

En la electrólisis se pueden distinguir tres fases:

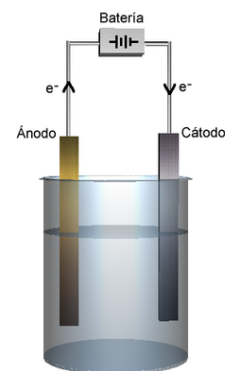
Ionización - Es una fase previa antes de la aplicación de la corriente y para efectuar la sustancia a descomponer ha de estar ionizada, lo que se consigue disolviéndola o fundiéndola.

Orientación - En esta fase, una vez aplicada la corriente los iones se dirigen, según su carga eléctrica, hacia los polos (+) o (-) correspondiente

Descarga - Los iones negativos o aniones ceden electrones al ánodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo (-).

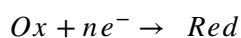
Para que los iones tengan bastante movilidad, la electrólisis se suele llevar a cabo en disolución o en sales. Salvo en casos como la síntesis directa del hipoclorito sódico los electrodos se separan por un diafragma para evitar la reacción de los productos formados.

Para la síntesis de la sosa también se ha empleado un cátodo de mercurio. Este disuelve el sodio metal en forma de amalgama y es separado así.



Relación de la intensidad eléctrica y la velocidad de reacción

Durante una reacción electroquímica del tipo:



La velocidad de reacción está definida, como en otros sistemas, por:

$$r_{Ox} = \text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{mol reaccionado}}{\text{tiempo} \cdot \text{Volumen}}$$

Los moles reaccionados, de la especie oxidada en este caso, están relacionados con la intensidad eléctrica, ya que se necesitan moles de electrones equivalentes:

1 mol de electrones = 1 Faraday = 96500 C

La intensidad de todo circuito se define como:

$$I = \frac{d \text{Carga}}{dt} = nF \frac{d \text{moles}}{dt}$$

Así:

$$r_{Ox} = \frac{I/nF}{\text{Volumen}} = \frac{I}{nF \cdot \text{Sección}} \cdot \frac{\text{Sección}}{\text{Volumen}}$$

Donde sección/volumen suele ser constante.

Se define el valor 'j' como la densidad de corriente (amperios/m²), como $j = I/\text{Sección}$ y tenemos:

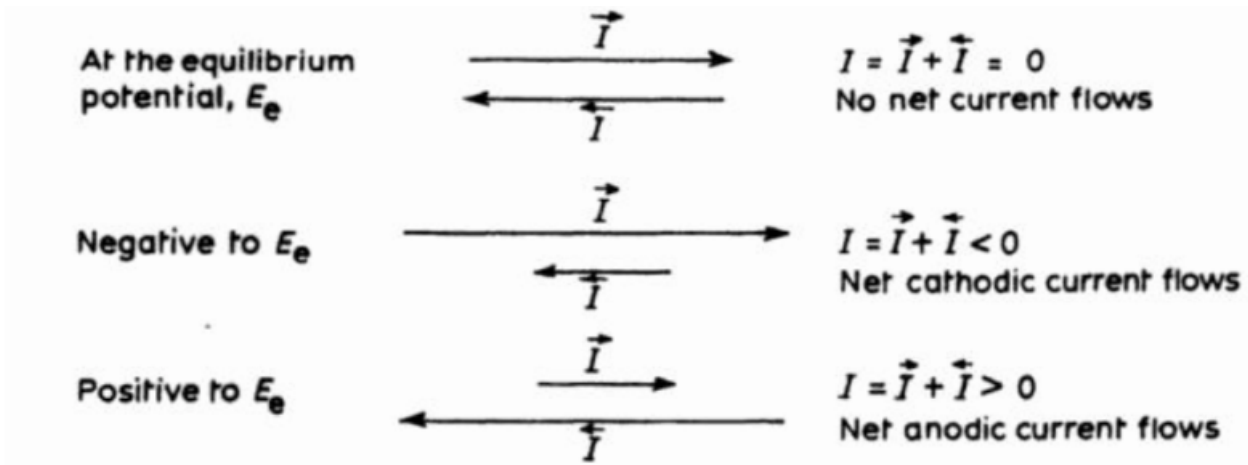
$$r_{Ox} = \frac{I/nF}{\text{Volumen}} = \frac{j}{nF} \cdot \frac{\text{Sección}}{\text{Volumen}}$$

Sobrepotencial

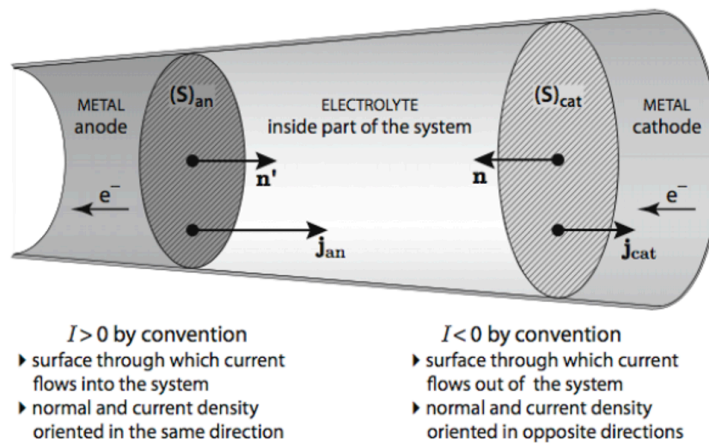
En electroquímica, la sobretensión es el potencial de diferencia (voltaje) entre una media-reacción que está determinado termodinámicamente potencial de reducción y el potencial en la que el Redox se observa experimentalmente evento. El término está directamente relacionado con la eficiencia de voltaje de una celda. En una celda electrolítica, la existencia de sobrepotencial implica que la celda requiere más energía de la que se espera termodinámicamente para impulsar una reacción. En una celda galvánica, la existencia de sobrepotencial significa que se recupera menos energía de lo que predice la termodinámica. En cada caso, la energía extra / faltante se pierde en forma de calor. La cantidad de sobrepotencial es específica para cada diseño de celda y varía entre las celdas y las condiciones operativas, incluso para la misma reacción. El sobrepotencial se determina experimentalmente midiendo el potencial al que se alcanza una determinada densidad de corriente (normalmente pequeña).

Si dadas una pareja de semi-reacciones, digamos con potencial +X, se da justo la diferencia de potencial -X, el sistema evoluciona al equilibrio y la corriente neta que circula por el sistema, I, es

cero, así como su densidad de corriente, j . Para que la reacción se produzca se debe suministrar un “sobrepotencial” que haga que el sistema no quede en el equilibrio.



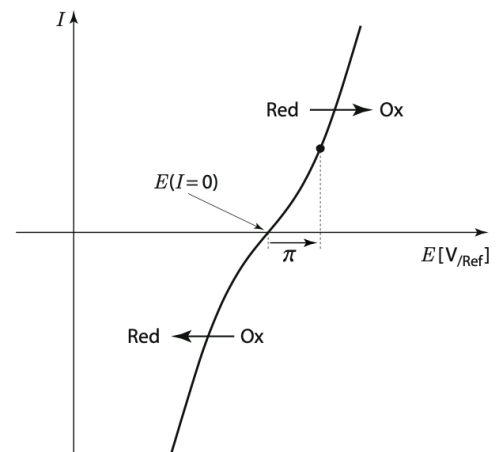
Por convención, la corriente positiva se toma en la dirección ánodo \rightarrow cátodo, ya que los electrones viajan desde el ánodo (oxidación) al cátodo (reducción):



Curvas corriente-potencia

En un sistema electroquímico, a mayor diferencia de potencial aplicado, si no hay otros fenómenos, se producirá una mayor intensidad de corriente.

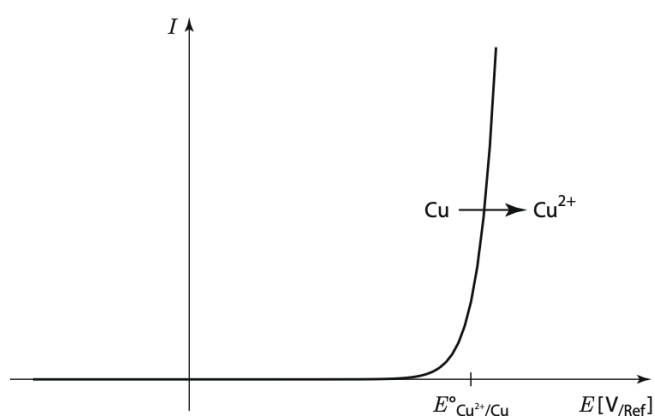
Si están presentes las dos especies de un par Redox Ox / Red, entonces la curva de potencial de corriente toma la forma que se muestra en la Figura. En este tipo de representación, el uso de una flecha nos permite identificar la polarización en un punto de trabajo determinado. El signo de polarización es positivo si la flecha apunta en la misma dirección que el eje potencial, como se muestra en la Figura, y negativo si la flecha



apunta en la dirección opuesta. Por convención, en una curva corriente-potencial se indican los dos elementos del par Redox que son responsables de la corriente, así como una flecha que especifica la dirección de la reacción (dirección de oxidación para una corriente positiva). Dada la dirección del eje de potenciales (potencial creciente a la derecha), la especie reducida (Rojo) de la pareja se coloca a la izquierda y la especie oxidada (Buey) a la derecha. Esto corresponde a una representación similar en los diagramas de predominio, que se utilizan, por ejemplo, para equilibrios ácido-básicos. Por lo tanto, al seguir las convenciones electroquímicas comunes, siempre se deben representar las reacciones utilizando una flecha hacia la derecha para las corrientes positivas (oxidación) y una flecha hacia la izquierda para las corrientes negativas (reducción).

En el caso particular que nos ocupa, los dos elementos de un solo par Redox están presentes y, por lo tanto, el potencial de circuito abierto corresponde al potencial de equilibrio dado por la ley de NERNST que se aplica a ese par. En este caso, podemos usar el término de sobrepotencial en lugar de polarización.

Si solo una especie de la pareja está presente en el sistema estudiado, entonces la forma de la curva corriente-potencial es diferente a la que se muestra en la Figura anterior y el potencial de circuito abierto no puede definirse simplemente por esta especie. En particular, la ley NERNST ya no se puede aplicar. La actividad de una de las especies del par Redox es cero, por lo que no da ningún valor para el potencial de equilibrio. Por otro lado, en la medida en que aquí solo representamos curvas de potencial de corriente en estado estacionario, si una especie está ausente en el sistema inicial, este seguirá siendo el caso durante todo el experimento. Por tanto, esta especie no puede contribuir a la corriente farádica. En este caso, solo se ve una parte de la curva y puede ser anódica o catódica según la situación. Por ejemplo, si observamos la interfaz entre un electrodo de cobre y un gran volumen de



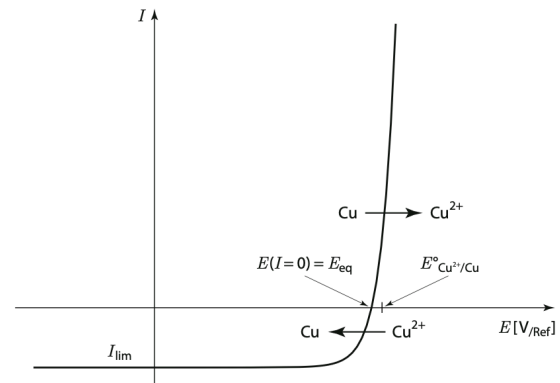
electrolito acuoso desprovisto de iones Cu^{2+} , entonces no es posible la reducción constante del par Redox $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$. Por tanto, la correspondiente curva corriente-potencial se sitúa íntegramente en la zona anódica correspondiente a la oxidación del cobre, como se muestra en la siguiente Figura.

En este sistema, que en realidad es casi estable, se producen iones Cu^{2+} cuando se mide un punto correspondiente a una corriente distinta de cero en la rama

anódica. Puede haber una alta concentración de estos iones en la capa de difusión junto al electrodo de trabajo (cobre). Sin embargo, dado el volumen del electrolito, la cantidad de iones Cu^{2+} producidos durante este proceso de medición es muy baja. Por lo tanto, en la práctica, cuando se examinan las condiciones de funcionamiento a potenciales más bajos, donde se esperaría una reducción de los iones Cu^{2+} , no se puede encontrar una corriente de estado estable. Esto se debe a que los iones Cu^{2+} previamente producidos están extremadamente diluidos en el volumen total del electrolito y ya no están en la capa de difusión.

Intensidad de corriente límite

Cuando la cinética del transporte de materia interfiere, las curvas de potencial de corriente en estado estacionario muestran una corriente límite para el proceso Redox, que pone en juego este transporte de materia. La corriente límite se muestra en una curva de potencial de corriente como una meseta horizontal. A menudo también se le llama corriente de difusión limitante. Depende de los parámetros de transporte de materia (migración, difusión y convección) y es, con pocas excepciones, proporcional a la concentración de las especies consumidas, porque su transporte de materia limita la velocidad de reacción y por lo tanto el flujo de corriente.



Volvamos al ejemplo de la interfaz entre un electrodo de cobre y un electrolito acuoso que ahora contiene iones Cu^{2+} . Con ambos elementos del par $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ presentes, se observan las dos ramas de la curva corriente-potencial. Para un punto de trabajo catódico, los iones de Cu^{2+} deben llevarse al cátodo para ser reducidos. Como se muestra en la Figura, se observa una corriente límite de reducción, con un valor proporcional a la concentración de Cu^{2+} en el seno de la disolución.

Por otro lado, la forma de la curva corriente-potencial es diferente en la rama de oxidación porque el cobre metálico no está afectado por ningún fenómeno de transporte de materia, ya que el cobre siempre está presente en la interfaz. La zona donde la corriente sufre grandes variaciones está cerca del potencial de circuito abierto, que es, en este caso, igual al potencial de equilibrio del sistema. Este último, que se puede calcular utilizando la ley NERNST, se desplaza ligeramente del potencial estándar. Para dar un orden de magnitud para una concentración en iones Cu^{2+} igual a 10^{-3} mol L, se cumple lo siguiente:

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.06}{2} \log(a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$\approx E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 90 \text{ mV}$$

Ecuación de Tafel

La ecuación de Tafel es una ecuación en cinética electroquímica que relaciona la velocidad de una reacción electroquímica con el sobrepotencial. La ecuación de Tafel se dedujo primero experimentalmente y luego se demostró que tenía una justificación teórica. La ecuación lleva el nombre del químico suizo Julius Tafel.

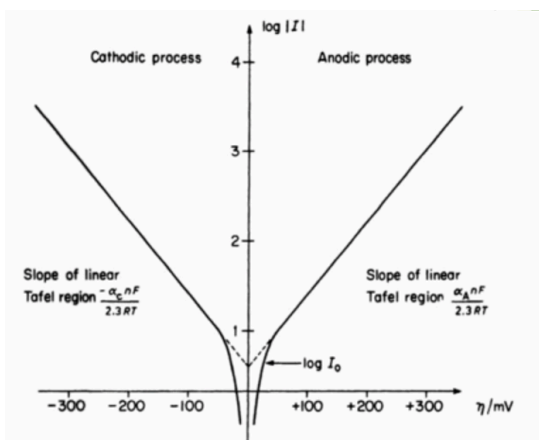
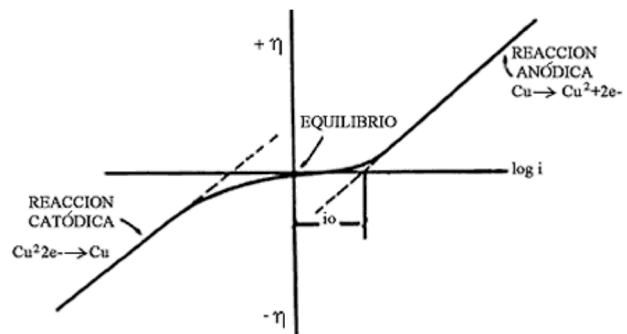
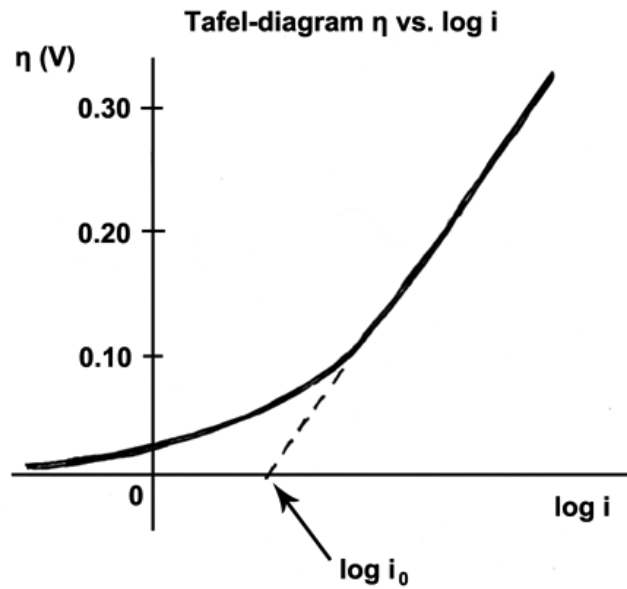
Cuando ocurre una reacción electroquímica en dos semi- reacciones en electrodos separados, la ecuación de Tafel se aplica a cada electrodo por separado. En un solo electrodo, la ecuación de Tafel se puede establecer como:

$$\eta = \pm A \times \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

donde el signo más se refiere a una reacción anódica y un signo menos a una reacción catódica, 'mu': sobrepotencial, A: Pendiente de Tafel, i : densidad de corriente, A / m^2 y i_0 : " densidad de corriente de intercambio ", A / m^2 .

La ecuación de Tafel asume que las concentraciones en el electrodo son prácticamente iguales a las concentraciones en el seno del electrolito, lo que permite que la corriente se exprese solo en función del potencial. En otras palabras, asume que la tasa de transferencia de materia del electrodo es mucho mayor que la velocidad de reacción, y que la reacción está dominada por la velocidad de reacción química más lenta. Además, en un electrodo dado, la ecuación de Tafel supone que la mitad de la velocidad de reacción inversa es insignificante en comparación con la velocidad de reacción directa.

Para una reacción completa Red-Ox, el aspecto de la curva corriente potencial será la que se observa en la Figura. En la zona central se ven simultáneamente los dos fenómenos, por lo que el comportamiento se desvía de la ecuación de Tafel.



En ocasiones se representan los valores absolutos de las intensidades, como podemos ver en la siguiente Figura.

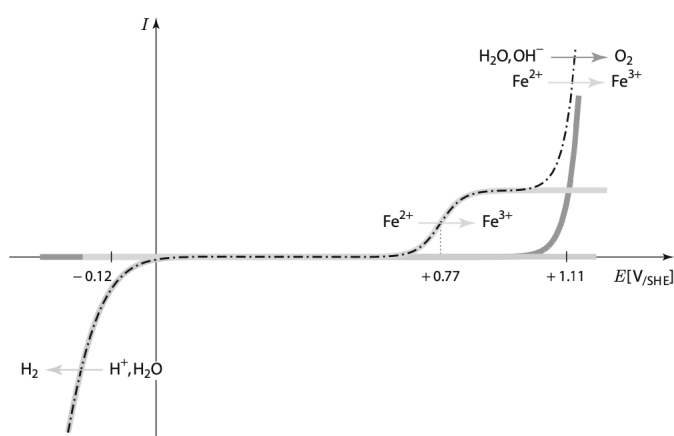
Se denomina "Zona de Tafel" aquella en la que el transporte de corriente se debe sólo a fenómenos electroquímicos y los fenómenos de transporte de materia no son visibles. En esta zona, las ecuaciones representativas del sistema son:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_C n F}{RT} \eta\right) \right]$$

Vemos que las ecuaciones son muy similares a las de Arrhenius para las reacciones químicas, con una energía de activación, y siendo la temperatura ("energía") reemplazada por el sobrepotencial (es decir, energía aplicada al sistema).

Reacciones paralelas

Hemos de tener en cuenta que ciertos procesos pueden producir reacciones no deseadas. En la Figura vemos un ejemplo.



En cualquier sistema electroquímico, las corrientes creadas por las reacciones Redox del solvente o del electrolito de soporte se unen para combinarse con los otros fenómenos, como se ilustra en el siguiente ejemplo. La Figura muestra la forma de la curva corriente-potencial de un electrodo de platino en una solución ácida (pH = 1) que contiene iones Fe²⁺ con una concentración de 10⁻³ mol L⁻¹. La curva corriente-potencial (indicada por una línea de trazos y puntos negros) es la suma de las curvas grises correspondientes a los iones Fe²⁺ y a los pares de agua.

En la práctica, al estudiar un sistema, se recomienda examinar primero las características sin introducir aún las especies electroactivas que se estudian. Como resultado, se obtiene la curva corriente-potencial del disolvente, posiblemente con un electrolito de soporte presente. Todo esto se reduce a dibujar una curva de potencial de corriente de fondo para las próximas mediciones, que generalmente muestra una ventana de potencial con corrientes muy bajas. La ventana de potencial entre los valores en los que la corriente sufre un fuerte aumento se denomina comúnmente "ventana electroquímica" (o, a veces, "ventana de disolvente", incluso si corresponde más frecuentemente a la ventana de estabilidad Redox del disolvente con un electrolito de soporte). Se refiere a la ventana de estabilidad cinética del sistema, y puede ser más ancho que la ventana de estabilidad termodinámica si las reacciones de descomposición del disolvente (o posiblemente las del electrolito de soporte) son lentas. Proporciona la ventana potencial que abre la oportunidad de hacer posibles varios estudios experimentales. De hecho, en el medio en cuestión, no se puede estudiar ninguna especie electroactiva

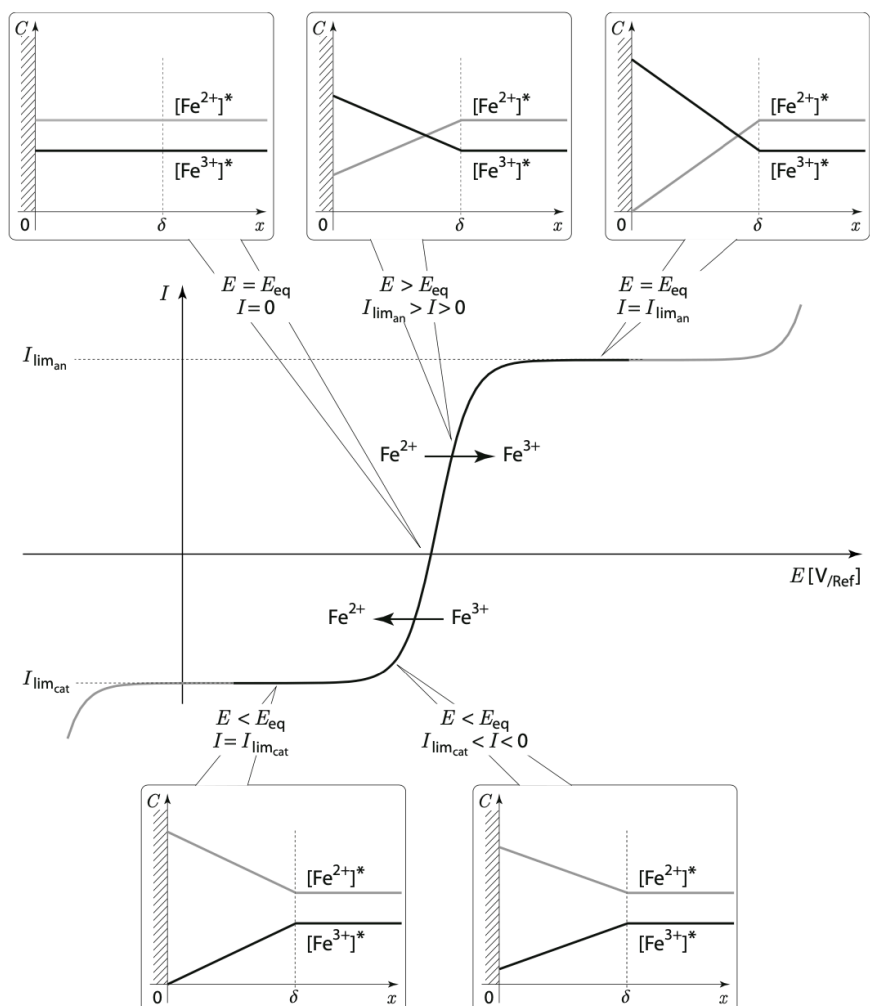
con una curva de potencial de corriente que esté más allá de este rango. En ese caso, uno simplemente mediría la corriente total, la mayoría de la cual se deriva del solvente, que en sí mismo ocultaría completamente la contribución del compuesto agregado.

Perfiles de concentración y ecuaciones para la corriente límite

Las curvas de potencial de corriente en estado estacionario reflejan la influencia de la cinética de transporte de materia de las especies electroactivas al mostrar mesetas de corriente, cualquiera que sea la cinética Redox. Los perfiles de concentración de las especies electroactivas explican esta situación particular, como se ilustra en la Figura para el par $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

Aquí se pueden reconocer varias propiedades que son típicas de los perfiles de concentración de especies electroactivas en estado estacionario: los perfiles de concentración son lineales para un par $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ con un electrolito de soporte y geometría unidireccional. Para simplificar, asumimos que los coeficientes de difusión son iguales. El espesor de la capa de difusión es fijo ya que se ha alcanzado el estado estacionario, y es idéntico para ambos iones electroactivos. En la solución homogénea (como una solución agitada, por ejemplo) la concentración de iones Fe^{2+} se establece más alta que la concentración de Fe^{3+} . El par $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ elegido en este ejemplo es rápido, sin embargo, esta característica no tiene ningún impacto en la forma de los perfiles de concentración trazados aquí, ni tampoco en las ecuaciones escritas en esta sección (solo se verá afectada la forma de la curva corriente-potencial).

Tanto en los dominios anódico como catódico de la curva corriente-potencial, los perfiles de concentración para los puntos operativos con una corriente igual a la corriente límite muestran que la concentración interfacial de las especies consumidas es insignificante en comparación con la concentración en la mayor parte de la solución. , es decir, el reductor Fe^{2+} en oxidación y el oxidante Fe^{3+} en reducción. Las ecuaciones matemáticas para las corrientes límite indicadas a continuación



se derivan de esta peculiaridad en el perfil de concentración. Para obtener ecuaciones generales consideramos posibles diferentes coeficientes de difusión para el oxidante y el reductor y cualquier número estequiométrico, ignorando así la simplificación introducida en la Figura.

En un sistema de este tipo con geometría unidireccional, donde la difusión es el único modo de transporte de las especies electroactivas, la densidad de flujo molar en estado estacionario es homogénea y proporcional a la pendiente del perfil de concentración lineal:

$$N_{i_{0 \leq x \leq \delta_i}} = N_{i_{x=0}} = - D_i \frac{C_i^* - C_{i_{x=0}}}{\delta_i}$$

Recuerde que la ley de FARADAY produce la relación con la corriente. Aquí, para una reacción Redox con un rendimiento farádico del 100%, la pendiente del perfil de concentración también es proporcional a la corriente:

$$N_{i_{x=0}} = \frac{\nu_i}{\nu_e} \frac{I}{\mathcal{F} S} = - D_i \frac{C_i^* - C_{i_{x=0}}}{\delta_i}$$

En el caso particular de donde la concentración interfacial de la especie consumida es cero, o más precisamente es insignificante en comparación con la concentración a granel, surge la siguiente ecuación para la corriente límite:

$$I_{\text{lim}} = - \frac{\nu_e}{\nu_i} D_i \mathcal{F} S \frac{C_i^*}{\delta_i}$$

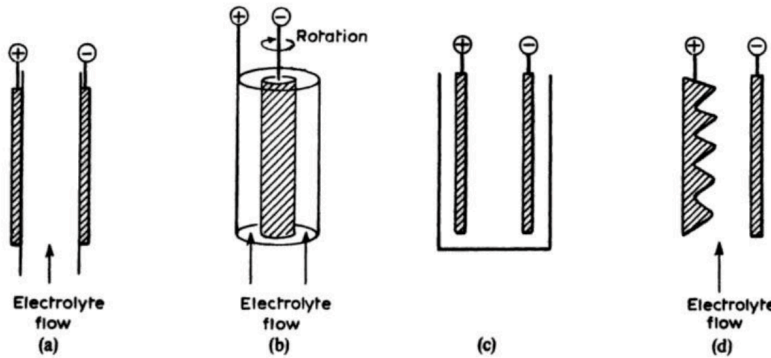
Usando la constante cinética de transporte de materia, m_i , que es la relación entre el coeficiente de difusión y el espesor de la capa de difusión:

$$m_i = \frac{D_i}{\delta_i}$$

Se obtiene la expresión de la corriente límite:

$$I_{\text{lim}} = - \frac{\nu_e}{\nu_i} \mathcal{F} S m_i C_i^*$$

Disposición de los electrodos



Existen muchas forma de contacto entre el electrolito (generalmente en flujo) y el electrodo. En general, los que presenten una mayor tubulencia y mayor superficie de contacto

serán los que presenten una mejor transferencia de electrones. En la Figura vemos (a) celdas de plato paralelas, (b) celdas de cilindro concéntrico rotatorio, (c) celdas de placas en tanque, y (d) celdas de placa con electrodos no paralelos.

Dependiendo del sistema en concreto, existen diversas correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en función de la disposición de los electrodos

Table 2.3 Average mass transfer correlation equations for some simplified electrode geometries*

Cell- and flow-type	Schematic	Conditions	Correlation equation	Definitions
1. Vertical plate:				
(a) Natural convection, laminar flow		$Gr \times Sc < 10^{12}$	$Sh = 0.45 Gr^{0.25} Sc^{0.25}$	$Re = \frac{Lv_g}{\nu}$
(b) Natural convection, turbulent flow		$4 \times 10^{13} < Gr \times Sc < 10^{15}$	$Sh = 0.31 Gr^{0.28} Sc^{0.28}$	
(c) Gas evolving electrode		$a = 1.38$ for spherical bubbles $a = 1.74$ for hemispherical bubbles	$Sh = a(1 - \theta)^{0.5} Re^{0.5} Sc^{0.5}$	
2. Horizontal, channel flow; parallel plates:				
(a) Fully developed laminar flow		$Re < 2000, B > S,$ $L/d_e < 35$	$Sh = 1.85 Re^{0.33} Sc^{0.33} (d_e/L)^{0.33}$	$l = d_e = 2BS/(B+S)$
(b) Turbulent flow		$Re > 2300$ $L/d_e > 10$	$Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{0.33}$	$l = L$
3. Rotating disc:				
(a) Laminar flow		$10^2 < Re < 10^4 - 10^5$	$Sh = 0.62 Re^{0.5} Sc^{0.33}$	$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$
(b) Turbulent flow		$Re > 10^6$	$Sh = 0.011 Re^{0.87} Sc^{0.33}$	$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$
4. Concentric cylinders:				
(a) Fully developed laminar flow ($\omega = 0$) through an annulus		$Re < 2000, \text{ inner electrode}$	$Sh = 1.61 \phi Re^{0.33} Sc^{0.33} (d_e/L)^{0.33}$	$\phi = \frac{r-1}{r} \left(\frac{0.5 + [r^2/(1-r^2)] \ln r}{1 + [(1+r^2)/(1-r^2)] \ln r} \right)$ $r = r_i/r_o$ $l = 2(r_o - r_i)$
(b) Rotating cylinder, turbulent flow around the inner cylinder ($v = 0$)		$100 < Re < 1.6 \times 10^5$	$Sh = 0.079 Re^{0.7} Sc^{0.36}$	$Re = \frac{2r_i \omega}{\nu}$ $l = 2r_i$
5. Bed electrodes:				
(a) Packed			$Sh = 1.52 Re^{0.55} Sc^{0.33}$	$l = \text{ave particle diameter}$
(b) Fluidized		$Re > 35$	$Sh = \frac{(1-\epsilon)^{0.5}}{\epsilon} Re^{0.5} Sc^{0.33}$	$l = \text{ave particle diameter}$ $\epsilon = \text{bed voidage}$

*The dimensionless parameters, the Reynolds number Re , the Grashof number Gr , the Schmidt number Sc and the Sherwood number Sh are defined by

$$Re = \frac{v \cdot l}{\nu} \quad Gr = \frac{g \Delta \rho L^3}{\nu^2 \rho} \quad Sc = \frac{\nu}{D} \quad Sh = \frac{k_l l}{D}$$

where v = flow velocity, l = characteristic length parameter, ν = kinematic viscosity, $\Delta \rho$ = difference in density between solution at electrode surface and the bulk, D = diffusion coefficient, and k_l = average mass transfer coefficient, θ = surface coverage, v_g = volume of gas per unit electrode area per unit time

Materiales de construcción de los electrodos

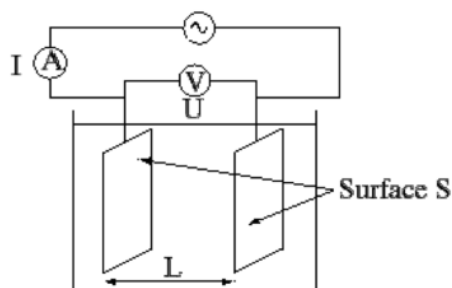
Table 2.2 Common electrode materials

Cathodes	Anodes
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti (Pt/Nb, Pt/Ta)
Graphite and other forms of C sometimes treated thermally with organics or polymers (e.g. PTFE) to modify porosity, density, corrosion resistance, wettability	Graphite or other forms of C (treated)
Steels	Pb in acid-sulphate media
Stainless steels	PbO ₂ on Ti, Nb or C
Coatings of low-H ₂ overpotential materials on steel, e.g. Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Ni in alkaline media
Hastelloys (Ni-Mo-Fe or Ni-Mo-Cr alloys)	Dimensionally stable anodes i.e. a mixed Ru-Ti oxide on Ti for Cl ₂ , IrO ₂ on Ti for O ₂
TiO _x	Magnetite: Fe _{3-x} O ₄
	Conducting ceramics e.g. Ti ₄ O ₇

Distancia entre los electrodos. Conductividad.

Para que un circuito eléctrico funcione, el circuito debe estar cerrado. Esto nos indica que a través del electrolito también debe pasar la corriente, por lo que se necesita un medio que sea más o menos conductor. A más resistencia, la intensidad que se observa manteniendo un voltaje disminuye, de acuerdo con la ley de Ohm, $V=I \cdot R$.

La energía extra (sobre la que necesita el potencial) es debida a la resistencia, por lo que distintos electrolitos producirán distinta intensidad de corriente.



Además, hay que tener en cuenta que el agua tiene una resistencia apreciable, si bien es mucho menor que la de los disolventes orgánicos, que no servirían como medio de reacción al no ser conductores.

Otro factor importante va a ser la distancia a la que se pongan los electrodos. En un circuito como el de la Figura, sabemos que la resistencia es: $R = (r \cdot L / S)$, donde 'r' es la resistencia específica. Está claro que a más L la resistencia eléctrica va a ser más grande. La conductancia

específica (k) es la inversa de esta resistencia específica, y se mide en S (Siemens, es decir, Ohm⁻¹). Se define la conductancia equivalente, como la conductancia de un electrolito de concentración χ eq. para un volumen de χL y la conductancia molar es (donde X es la conductancia específica:

$$\Lambda = 1000 \frac{\chi}{C}$$

A dilución infinita las atracciones entre los iones se anulan.

La L_0 para cualquier electrolito, será la suma de las contribuciones de las conductancias iónicas de cada una de las especies constituyentes.

Llamando l_+^0 y l_-^0 a las conductancias molares de los cationes y los aniones y z_+ y z_- es el número de oxidación de los cationes y aniones respectivamente, la Ley de las Migraciones Independientes de los Iones es:

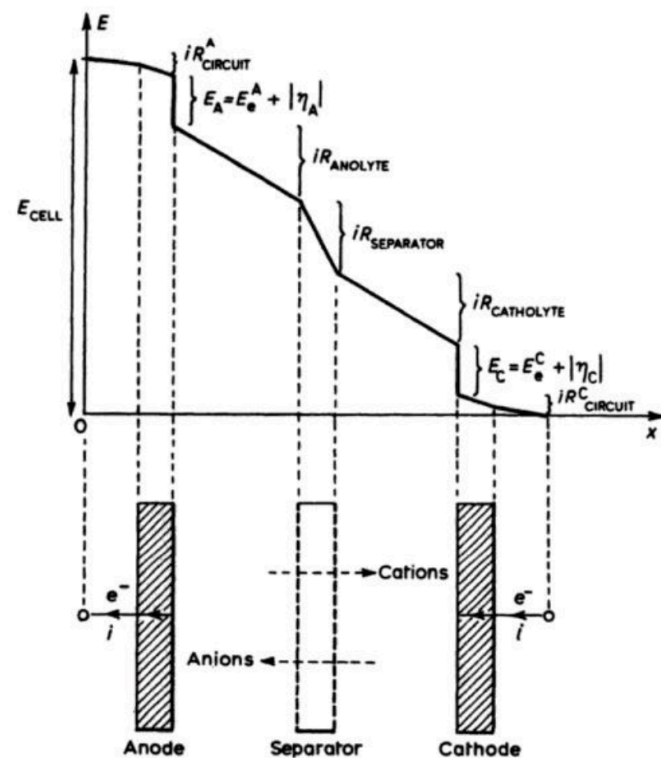
$$L_0 = z_+ l_+^0 + z_- l_-^0$$

Conductancias molares a dilución infinita (λ , S·cm²/mol) para distintos iones a 25 °C

Catión	λ_+^0	Anión	λ_-^0
H ⁺	349,8	OH ⁻	199
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,3
K ⁺	73,5	NO ₃ ⁻	71,4
Ca ²⁺	119	SO ₄ ²⁻	160

Pérdidas de carga (eléctrica) en una celda electroquímica

La Figura ilustra un esquema de los voltajes que aparecen en una celda dividida en zonas, donde se muestra el potencial vs. La distancia íter electródica. Se puede apreciar los saltos verticales de potencial que muestran cambios debidos a las reacciones químicas, mientras que el paso de una zona a otra trae consigo una pérdida de potencial debido a la resistencia eléctrica. En los sistemas de pila galvánica, se dispone de puentes salinos, pues se pretende que los reactivos estén separados, pero en los reactores rara vez se introduce un puente salino. Un puente salino es un dispositivo de laboratorio utilizado para conectar las semiceldas de oxidación y reducción de una celda galvánica. La función del puente salino es la de aislar los contenidos de las dos partes de la celda mientras se mantiene el contacto eléctrico entre ellas. Los puentes salinos dejan pasar iones pero no los que producen el potencial eléctrico.



Celdas multielectrodo

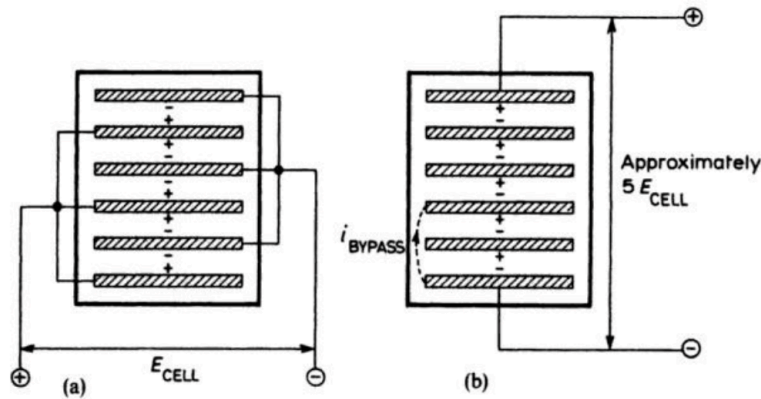


Fig. 2.24 Electrical connections in multielectrode cells. (a) Monopolar connections. (b) Bipolar connections showing the possibility of 'bypass' or leakage currents.

En un reactor electroquímico, generalmente no se usa una sola pareja de electrodos, sino que se apilan, bien en paralelo o bien en serie. Si la conexión es en paralelo, el voltaje del conjunto será el de una sola de ellas, mientras que si la conexión es en serie se sumarán los potenciales. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, en las “pilas de combustible”, donde se produce la reacción de generación de agua cuyo potencial es de aprox. 0.8 V (generalmente todos los potenciales son muy bajos). Si se apilan parejas de 100 electrodos, se puede obtener 80 V.

Realmente el cálculo no es tan sencillo, pues entre una y otra celda va a haber una pérdida debido a la resistencia eléctrica de los componentes:

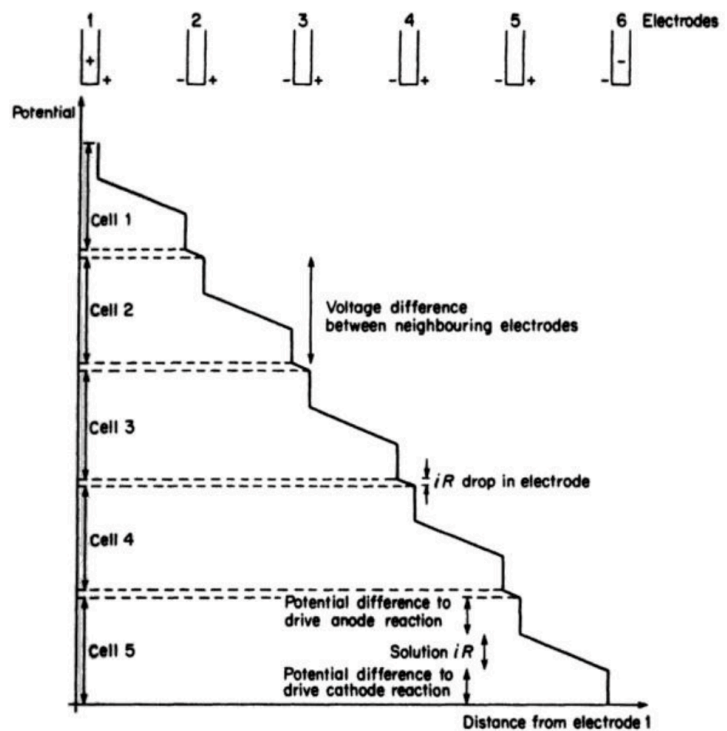


Fig. 2.25 Voltage distributions across a reactor having bipolar electrodes.

Pila de combustible

Pila de combustible, también llamada célula de combustible o celda de combustible, (comúnmente nombrada fuel cell en inglés) es un dispositivo electroquímico en el cual un flujo continuo de combustible y oxidante sufren una reacción química controlada que da lugar a los productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo.

Se trata de un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería. Se diferencia en que está diseñada para permitir el abastecimiento continuo de los reactivos consumidos. Es decir, produce electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno u otro agente oxidante, en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía que posee una batería. Además, en una batería los electrodos reaccionan y cambian según cómo esté de cargada o descargada; en cambio, en una celda de combustible los electrodos son catalíticos y relativamente estables.

El proceso electroquímico que tiene lugar es de alta eficiencia y mínimo impacto ambiental. En efecto, dado que la obtención de energía en las pilas de combustible está exenta de cualquier proceso térmico o mecánico intermedio, estos dispositivos alcanzan eficiencias mayores que las máquinas térmicas, que están limitadas por la eficiencia del Ciclo de Carnot. En general, la eficiencia energética de una pila de combustible está entre 40-60 %, y puede llegar hasta un > 85%-90 % en cogeneración, si se captura el calor residual para su uso. Por otra parte, dado que el proceso no implica la combustión de los reactivos, las emisiones contaminantes son mínimas.

Es importante establecer las diferencias fundamentales entre las pilas convencionales y las pilas de combustible.

Las baterías convencionales son dispositivos

de almacenamiento de energía: el combustible está en su interior y producen energía hasta que este se consume. Sin embargo, en la pila de combustible los reactivos se suministran como un flujo continuo desde el exterior, lo que permite generar energía de forma ininterrumpida.

En principio, las pilas de combustible podrían procesar una amplia variedad de reductores y oxidantes. Puede ser un reductor cualquier sustancia que se pueda oxidar en una reacción química y que se pueda suministrar de forma continua (como un fluido) al ánodo de una pila de combustible. Del mismo modo, el oxidante podría ser cualquier fluido que se pueda reducir (a una velocidad adecuada) en la reacción química que tiene lugar en el cátodo.

Una de las primeras aplicaciones prácticas de las células de combustible fue en vehículos espaciales, basadas en la reacción de hidrógeno y oxígeno, dando como resultado agua, la cual puede usarse por los astronautas para beber, o para refrigerar los sistemas de la nave.

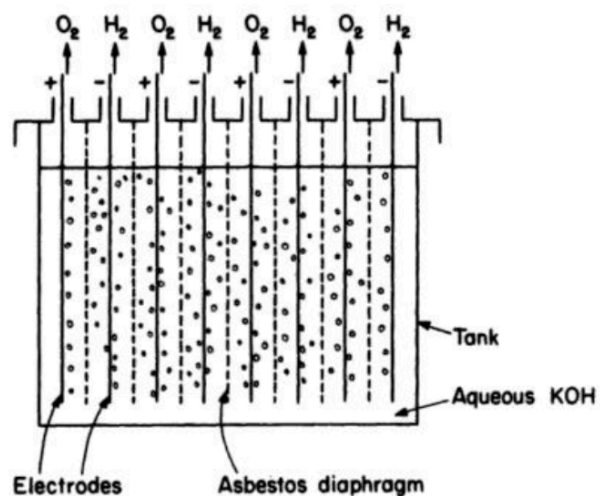


Fig. 2.27 A monopolar plate-in-tank reactor for water electrolysis.

Reactores modulares filtro-prensa

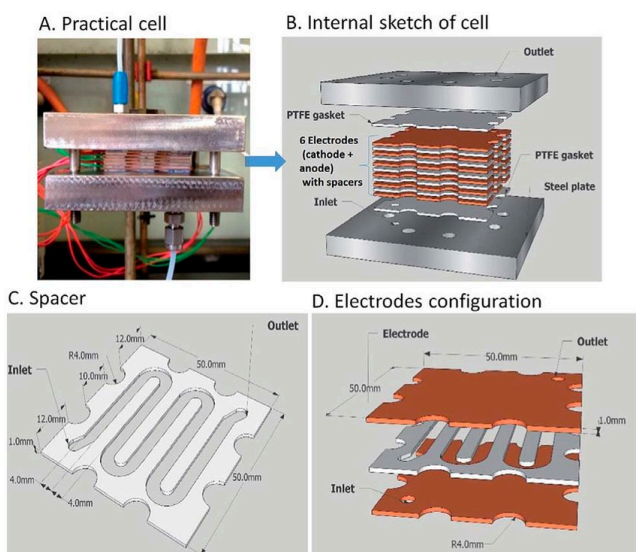
Los reactores electroquímicos tipo filtro prensa equipados con electrodos de placas paralelas se utilizan frecuentemente en la práctica industrial como celdas de uso multipropósito empleadas en una amplia gama de procesos electroquímicos

Con esta geometría se obtiene un flujo uniforme y un elevado transporte de materia, lo que facilita la expansión modular y el escalamiento. La configuración filtro prensa es ampliamente utilizada en procesos electroquímicos a gran escala, como la producción de cloro-sosa, productos farmacéuticos y tratamiento de aguas residuales. El patrón de flujo del fluido afecta el rendimiento del reactor, dicho patrón depende principalmente del diseño de los distribuidores de flujo a la entrada y salida del reactor.



De acuerdo con esto, la caracterización de la dinámica de fluidos en reactores es esencial, a fin de obtener el perfil de velocidad del fluido y detectar zonas estancadas y los efectos de mezcla posterior en el último. La existencia de estas zonas se convierte en un problema para diferentes procesos electroquímicos tales como:

1) síntesis, ya que con la especie electroactiva agotada sin una regeneración adecuada de electrólito por corrientes frescas, pueden tener lugar reacciones secundarias, disminuyendo la pureza del producto final; 2) procesos con evolución de gas, donde el gas puede bloquear la superficie del electrodo activo, promoviendo su calentamiento y corrosión local.



Electrodos 3D

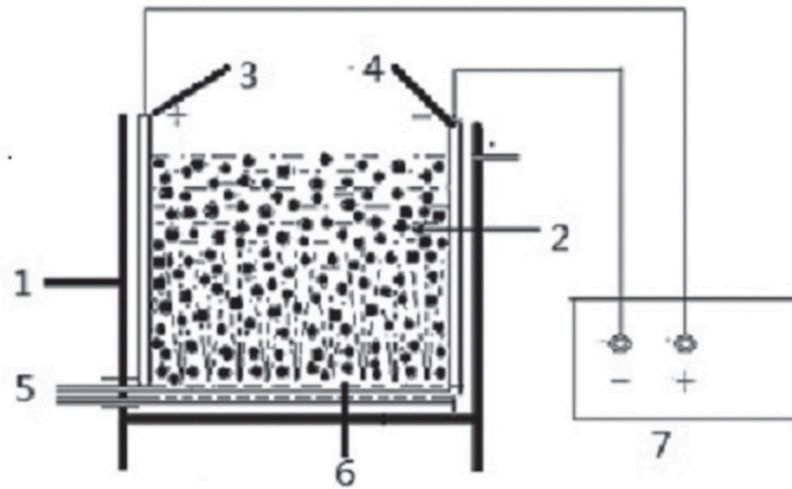


Figure 1 Schematic diagram of the 3D electrode reactor: (1) PVC reactor; (2) particle electrodes; (3) graphite anode; (4) stainless steel cathode; (5) compressed air; (6) air micropore plate; (7) power source.

BALANCE MATERIA EN UN RDTA ELECTROQUÍMICO

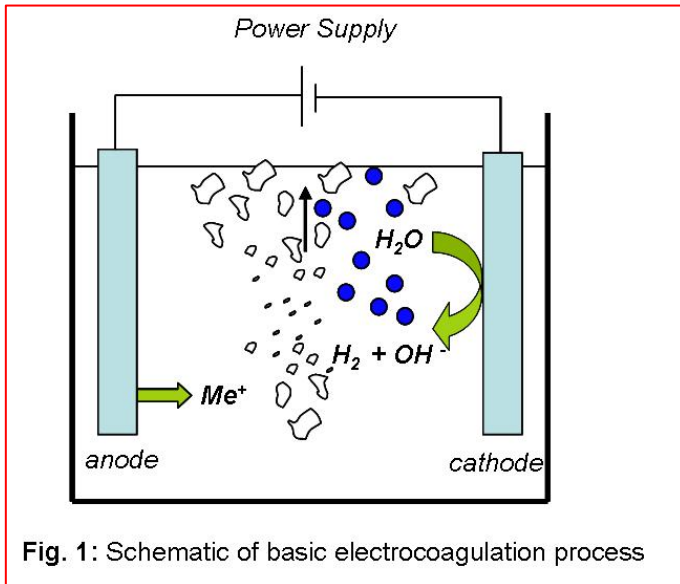


Fig. 1: Schematic of basic electrocoagulation process

En un reactor discontinuo donde tenga lugar una reacción electroquímica de primer orden (o pseudo-primer orden), la concentración de reactivo:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k \cdot C(t)$$

donde 'k' puede ser una constante de velocidad aparente.

La velocidad de transferencia electrónica viene dada por: $r_{Ox} = \frac{I(t)}{nF \cdot V_r}$ y si la I(t) está controlada por el transporte de materia, tendremos:

$$I(t) = I_L = nF \cdot A \cdot k_m \cdot C(t)$$

Donde A=área del electrodo, k_m =coeficiente de transporte medio. Por tanto:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{nF \cdot V_R} = \frac{k_m \cdot A \cdot C(t)}{V_R}$$

De aquí se comprueba que $k = k_m \cdot \frac{A}{V_R}$ y:

$$C(t) = C(0) \cdot \exp\left(-k_m \cdot A \cdot \frac{t}{V_R}\right)$$

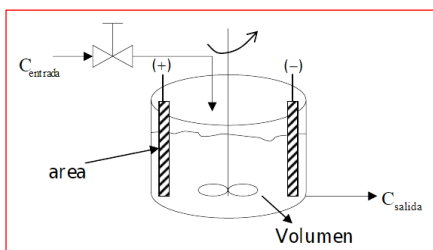
Si se define A_s como el área electródica por unidad de volumen del reactor:

$$C(t) = C(0) \cdot \exp(-k_m \cdot A_s \cdot t)$$

$$I(t) = I_L = nF \cdot A \cdot k_m \cdot C(0) \cdot \exp(-k_m \cdot A_s \cdot t)$$

Aquí vemos la intensidad que nos proporcionará con el tiempo un determinado sistema electroquímico, y también la variación de la intensidad con el tiempo que se producirá en un sistema de reacción electroquímica en el que se mantiene un potencial constante.

BALANCE MATERIA EN UN REACTOR DE MEZCLA COMPLETA ELECTROQUÍMICO



Realizando un balance DE MATERIA, tenemos:

$$n_{A0} + r_A \cdot V = n_A$$

$$(-r_A) = \frac{n_{A0} - n_A}{V} = \frac{Q_v(C_{A0} - C_A)}{V} = \frac{(C_{A0} - C_A)}{\bar{t}}$$

Si se consumen 'n' moles de electrones por mol de reactivo:

$$I = \frac{\text{Carga}}{t} = nF \frac{\Delta \text{moles}}{t} = nF \cdot Q_v(C_{A0} - C_A) = nF \cdot Q_v \cdot (-r_A) \cdot \bar{t} = nF \cdot V \cdot (-r_A)$$

Suponiendo cinética de primer orden:

$$(-r_A) = k \cdot C_A$$

Por lo que:

$$\frac{(C_{A0} - C_A)}{\bar{t}} = k \cdot C_A$$

Y tendremos:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \bar{t}}$$

Y finalmente:

$$I = nF \cdot V \cdot \left(k \cdot \frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \bar{t}}\right)$$

BALANCE MATERIA EN UN REACTOR DE FLUJO PISTÓN ELECTROQUÍMICO

Si el reactor es del tipo Flujo-Pistón, realizando un balance diferencial, tenemos:

$$n_A + (-r_A) \cdot dV = n_A + dn_A$$

$$(-r_A) = \frac{dn_A}{dV} = \frac{Q_v}{S} \frac{dC_A}{dx}$$

Si se consumen 'n' moles de electrones por mol de reactivo:

$$I(x) = \frac{d \text{Carga}}{dt} = nF \frac{d \text{moles}}{dt} = nF \cdot dn_A = nF \cdot (-r_A) \cdot dV$$

Donde 'I' representa la intensidad a una distancia 'x' a la entrada del reactor, por tanto:

$$I(x) = -r_A \Big|_x \cdot V(x) \cdot nF$$

Suponiendo una cinética de orden uno, tendremos:

$$(-r_A) = \frac{Q_v}{S} \frac{dC_A}{dx} = -k \cdot C_A$$

Es decir:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_0^L \frac{k \cdot S}{Q_v} \cdot dx$$

Integrando:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k \cdot \frac{V}{Q_v} = -k \cdot \bar{t}$$

Es decir:

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp(-k \cdot \bar{t})$$

Por tanto, la intensidad en cada punto vendrá dada por:

$$I(x) = -k \cdot C_{A0} \cdot \exp(-k \cdot \bar{t}) \cdot V \cdot nF$$

En el reactor, obtendremos una media de intensidad eléctrica dada por:

$$\bar{I} = \frac{\int_0^L I(x) dx}{\int_0^L dx}$$

Que se transforma en:

$$\bar{I} = \frac{\int_0^L -k \cdot C_{A0} \cdot \exp(-k \cdot \bar{t}) \cdot V \cdot nF dx}{L}$$

Que equivale a:

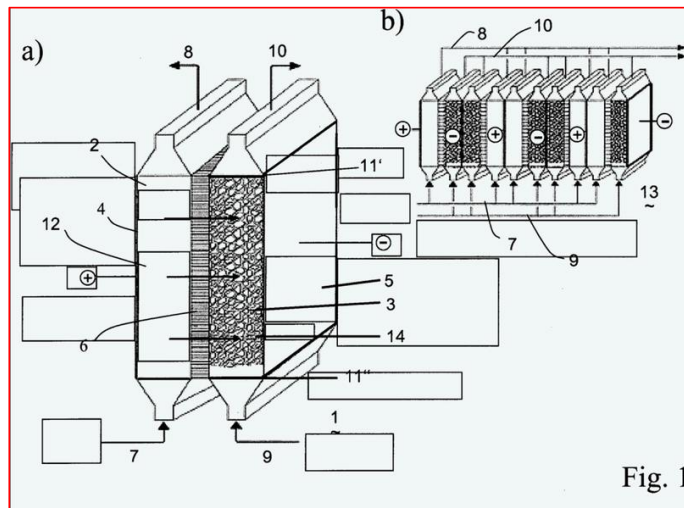


Fig. 1

$$\bar{I} = \frac{-k \cdot C_{A0} \cdot V \cdot nF \cdot \int_0^L \exp\left(-k \cdot \frac{S \cdot x}{Q_v}\right) dx}{L}$$

Y finalmente proporciona:

$$\bar{I} = \frac{-k \cdot C_{A0} \cdot V \cdot nF \cdot \left[1 - \exp\left(-k \cdot \frac{S \cdot L}{Q_v}\right)\right]}{L} = \frac{-k \cdot C_{A0} \cdot V \cdot nF \cdot [1 - \exp(-k \cdot \bar{t})]}{L}$$

Si la cinética fuera de orden dos, tendremos:

$$(-r_A) = \frac{Q_v}{S} \frac{dC_A}{dx} = -k \cdot C_A^2$$

Es decir:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = - \int_0^L \frac{k \cdot S}{Q_v} \cdot dx$$

Integrando:

$$\left. -\frac{1}{C_A} \right]_{C_{A0}}^{C_A} = -k \cdot S \cdot \frac{L}{Q_v} = -k \cdot \bar{t}$$

Y obtenemos:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \bar{t} \cdot C_{A0}}$$

Por tanto, la intensidad en cada punto vendrá dada por:

$$I(x) = -k \cdot \left(\frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \bar{t} \cdot C_{A0}} \right)^2 \cdot V \cdot nF$$

En el reactor, obtendremos una media de intensidad eléctrica dada por:

$$\bar{I} = \frac{\int_0^L I(x) dx}{\int_0^L dx}$$

Que se transforma en:

$$\bar{I} = \frac{\int_0^L -k \cdot \frac{C_{A0}^2}{(1 + k \cdot \bar{t} \cdot C_{A0})^2} \cdot V \cdot nF dx}{L}$$

Que finalmente proporciona:

$$\bar{I} = - \frac{V \cdot nF \cdot C_{A0}}{(1 + k \cdot \bar{t} \cdot C_{A0})}$$