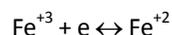


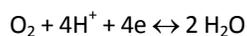
Guía de Ejercicios Resueltos.

Problema N° 1

La bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* puede catalizar la oxidación de ión ferroso con Oxígeno, en soluciones con pH en el rango 1,5 – 1,8. Este proceso, mediante el cual la bacteria “respira”, está constituido por la semireacción:



, que ocurre en la parte externa de la membrana citoplasmática; y la semireacción:



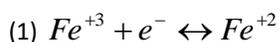
, que ocurre en la parte interior de la membrana citoplasmática en donde el pH es 6,5.

Suponga que se burbujea aire continuamente de modo que la presión de O_2 es 0,2 atm.

a) Determine la diferencia de potencial que se establece a través de la membrana cuando en la solución se tiene una razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}] = 1$.

SOLUCIÓN:

Tenemos la siguiente situación:



Suponiendo que el proceso ocurre a 25°C, la ecuación de Nernst nos permite establecer que:

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 + \frac{0,0591}{n} \times \log \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}}$$

, donde:

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 = 0,77[\text{V}]_{\text{v/s}} \text{ NHE}$$

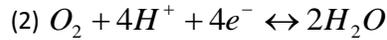
$$n = 1$$

$$\frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}} = 1$$

Entonces,

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 + \frac{0,0591}{n} \times \log \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}} = 0,77[\text{V}] + \frac{0,0591}{1} \times \log 1$$

$$\boxed{E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77[\text{V}]}$$



Suponiendo que el proceso ocurre a 25°C, la ecuación de Nernst nos permite establecer que:

$$E_{O_2, H^+ / H_2O} = E_{O_2, H^+ / H_2O}^0 + \frac{0,0591}{n} \times \log \frac{p_{O_2} \cdot (a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2}$$

, donde:

$$E_{O_2, H^+ / H_2O}^0 = 1,229[V] \text{ _v/ s _NHE}$$

$$n = 4$$

$$p_{O_2} = 0,2[atm]$$

$$pH = -\log a_{H^+} = 6,5 \Rightarrow a_{H^+} = 3,16 \times 10^{-7}$$

$$a_{H_2O} = 1$$

Entonces,

$$E_{O_2, H^+ / H_2O} = E_{O_2, H^+ / H_2O}^0 + \frac{0,0591}{n} \times \log \frac{p_{O_2} \cdot (a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2} = 1,229[V] + \frac{0,0591}{4} \times \log \frac{0,2 \times (3,16 \times 10^{-7})^4}{1^2}$$

$$E_{O_2, H^+ / H_2O} = 0,835[V]$$

Finalmente,

$$\Delta E = E_{O_2, H^+ / H_2O} - E_{Fe^{+3} / Fe^{+2}} = 0,835[V] - 0,77[V]$$

$$\Delta E = 0,065[V]$$

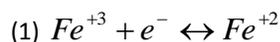
b) Determine la máxima razón $[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}]$ que se puede alcanzar en la solución cuando se alcanza el equilibrio.

SOLUCIÓN:

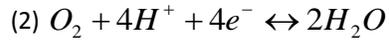
En el equilibrio se tiene que:

$$\Delta E_{Fe^{+3} / Fe^{+2}} = \Delta E_{O_2, H^+ / H_2O}$$

Entonces,



$$E_{Fe^{+3} / Fe^{+2}} = 0,77[V] + \frac{0,0591}{1} \times \log \frac{a_{Fe^{+3}}}{a_{Fe^{+2}}}$$



Para este caso se conservan las condiciones de pH y presión parcial de Oxígeno al interior de la membrana citoplasmática. Entonces:

$$E_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229[V] + \frac{0,0591}{4} \times \log \frac{0,2 \cdot (3,16 \times 10^{-7})^4}{(1)^2}$$

$$\boxed{E_{O_2, H^+ / H_2O} = 0,835[V]}$$

Luego,

$$0,77[V] + \frac{0,0591}{1} \times \log \frac{a_{Fe^{+3}}}{a_{Fe^{+2}}} = 0,835[V]$$

$$\Rightarrow \frac{a_{Fe^{+3}}}{a_{Fe^{+2}}} = 10^{\frac{(0,835[V] - 0,77[V])}{0,0591[V]}}$$

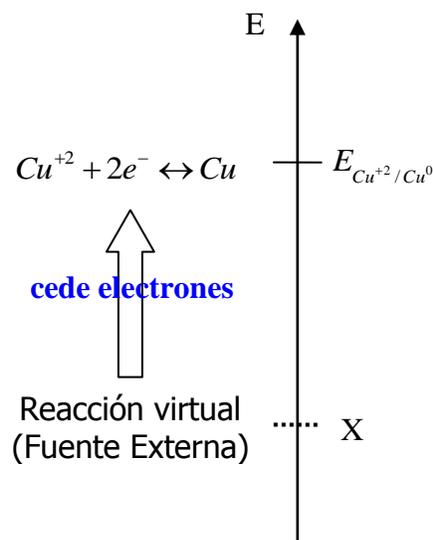
$$\boxed{\frac{a_{Fe^{+3}}}{a_{Fe^{+2}}} = 12,58}$$

Problema N° 2

Se desea reducir la concentración de cobre en un efluente de la industria minera que contiene 1 g/l de Cu^{+2} , mediante reducción electrolítica sobre un cátodo de acero inoxidable. Determine que potencial se debe aplicar a este cátodo para que, en el equilibrio, se logre reducir la concentración de Cu^{+2} en el efluente a 30 ppm.

SOLUCIÓN:

Gráficamente se tiene la siguiente situación:



Según la ecuación de Nernst se tiene que (a 25°C):

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = E_{Cu^{+2}/Cu^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \times \log \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu^0}}$$

, donde se tiene que:

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0}^0 = 0,3402[V]_{v/s_NHE}$$

$$a_{Cu^0} = 1[M]$$

Notemos que a medida que se deposita cobre sobre el electrodo de acero inoxidable va disminuyendo la concentración de Cu^{+2} , hasta que se alcanza el equilibrio. Esto sucede cuando E_{Cu^{+2}/Cu^0} alcanza el valor del potencial externo aplicado al cátodo.

Entonces, si en el equilibrio: $a_{Cu^{+2}} = 30[ppm] = 30 \left[\frac{mg}{L} \right]$

Se tendrá que:

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,3402[V] + \frac{0,0591}{2} \times \log \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu^0}} = 0,3402[V] + \frac{0,0591}{2} \times \log \frac{30 \times 10^{-3} \left[\frac{g}{L} \right]}{1 \left[\frac{moles}{L} \right] \times PM_{Cu^0}}$$

La presencia del peso molecular del Cobre se justifica por la necesidad de hacer consistentes las unidades del numerador y el denominador.

Luego,

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,3402[V] + \frac{0,0591}{2} \times \log \frac{30 \times 10^{-3} \left[\frac{g}{L} \right]}{1 \left[\frac{moles}{L} \right] \times 63,54 \left[\frac{g}{mol} \right]}$$

$$E_{exterior} = E_{Cu^{+2}/Cu^0} (equilibrio) = 0,2419[V]$$

NOTA: Inicialmente teníamos 1 [g/L] de Cu^{+2} . Entonces, el potencial inicial otorgado por la semireacción tratada es:

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,3402[V] + \frac{0,0591}{2} \times \log \frac{1 \left[\frac{g}{L} \right]}{1 \left[\frac{moles}{L} \right] \times 63,54 \left[\frac{g}{mol} \right]}$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,2869[V]$$

El cual debemos bajar al valor de equilibrio calculado.

Problema N° 3

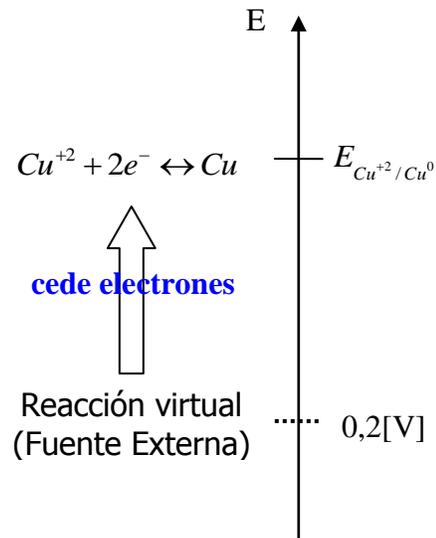
Se tiene un electrodo de cobre inmerso en una solución acuosa a 25 °C con $[Cu^{+2}] = 0,5 [M]$. Se activa la deposición de cobre aplicando al electrodo un potencial $E = 0,2 [V]$ v/s EHE.

Determine, suponiendo que la cinética de la reacción sigue un comportamiento tipo Tafel con $\alpha = 0,5$ e $i_0 = 10^{-6} A/cm^2$:

a) El sobrepotencial η para la reacción: $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$.

SOLUCIÓN:

Tenemos que:



- Cálculo del potencial de Equilibrio.

Según la ecuación de Nernst se tiene que (a 25°C):

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = E_{Cu^{+2}/Cu^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \times \log \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu^0}}$$

, donde se tiene que:

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0}^0 = 0,3402[V] \text{ v/s NHE}$$

$$a_{Cu^0} = 1[M]$$

$$a_{Cu^{+2}} = 0,5[M]$$

Luego,

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,3402[V] + \frac{0,0591}{2} \times \log \frac{0,5}{1}$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu^0} = 0,3313[V]$$

- Cálculo del sobrepotencial.

Se tiene que: $\eta = E - E_{eq}$

En este caso:

$$E = 0,2[V]$$

$$E_{eq} = 0,3313[V] \Rightarrow \eta = 0,2[V] - 0,3313[V]$$

$$\eta = -0,1313[V]$$

Como, $\eta < 0$ entonces el sobrepotencial es catódico.

b) El valor de la densidad de corriente catódica que se establece.

SOLUCIÓN:

La ecuación de Tafel establece que:

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \times (\ln(i_0) - \ln(i))$$

Entonces, despejando i :

$$i = i_0 \times \exp\left(-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right)$$

Luego,

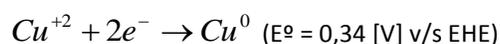
$$i = 10^{-6} \left[\frac{amp}{cm^2} \right] \times \exp\left(-\frac{0,5 \cdot 2 \cdot 96.500 \left[\frac{coulombs}{mol} \right] \cdot -0,1313[V]}{8,314 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \cdot 298[K]}\right)$$

$$i = 1,663 \times 10^{-4} \left[\frac{amp}{cm^2} \right]$$

Problema N° 4

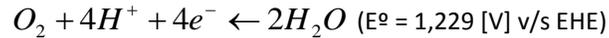
En una celda electrolítica para electroobtención de cobre el cátodo es una lámina de cobre electrolítico y el ánodo una lámina de plomo, ambos de $1[m^2]$ de área activa, y están separados por $5 [cm]$. El electrolito tiene $1[M]$ $CuSO_4$ y $2[M]$ de H_2SO_4 y está a $65 \text{ }^\circ C$.

En el cátodo la reacción es:



, con parámetros cinéticos $i_0 = 10^{-5} A/cm^2$ y $\alpha = 0,5$.

En el ánodo la reacción es:



, con parámetros cinéticos $i_0 = 10^{-13} \text{ A/cm}^2$ y $\alpha = 0,5$.

La resistividad del electrolito es $\rho = 4,3 [\Omega \cdot \text{cm}]$.

Determine, para el caso en que se deposita cobre a una corriente total de 230 amperes:

a) el sobrepotencial en el ánodo.

SOLUCIÓN:

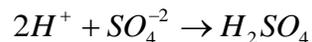
- *Potencial de Equilibrio.*

En el ánodo se tiene la reacción: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$

Para la cual, según la ecuación de Nernst, se tiene que:

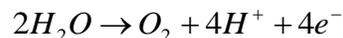
$$E_a = E_a^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \times \ln \frac{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2}$$

De los datos otorgados se tiene que existe una concentración 2 [M] de H₂SO₄. Este ácido se forma a partir de los protones generados por la reacción anódica de oxidación y los aniones SO_4^{-2} liberados por el sulfato de cobre. Luego, podemos decir que:



Por lo que una concentración de 2[M] para el ácido equivale a una concentración de 4 [M] para el catión H^+ (balance estequiométrico).

Por otra parte, sabemos que estos protones se originan a partir de la descomposición del agua en protones y Oxígeno gaseoso:



Por lo que, si tenemos una concentración de 4 [M] de H^+ entonces tenemos 1 [M] de O_2 .

Reemplazando en la ecuación de Nernst para una temperatura de 65 °C (338 °K):

$$E_a = E_a^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \times \ln \frac{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2} = 1,229[V] + \frac{8,314 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \times 338[K]}{4 \times 96.500 \left[\frac{coulombs}{mol} \right]} \times \ln \frac{1 \cdot 4^4}{1^2}$$

$E_a^{eq} = 1,269[V]$

- Densidad de corriente y sobrepotencial.

Tenemos que el proceso electrolítico se promueve con una corriente de 230 [amp]. Entonces, la densidad de corriente en el sistema será:

$$i = \frac{I}{A} = \frac{230[\text{amp}]}{1[\text{m}^2]} = \frac{230[\text{amp}]}{1 \times 10^4[\text{cm}^2]} \Rightarrow i = 0,023 \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^2} \right]$$

Considerando el modelo de Butler – Volmer:

$$i = i_0 \times \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right\}$$

Tenemos en este caso:

$$10^{-13} \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^2} \right] \times \left\{ \exp\left(\frac{-0,5 \cdot 4 \cdot 96.500 \cdot \eta}{8,314 \cdot 338}\right) - \exp\left(\frac{(1-0,5) \cdot 4 \cdot 96.500 \cdot \eta}{8,314 \cdot 338}\right) \right\} = -0,023 \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^2} \right]$$

Despejando:

$$\boxed{\eta_a = 0,3809[\text{V}]}$$

b) el sobrepotencial en el cátodo.

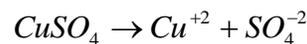
SOLUCIÓN:

En el cátodo se tiene la reacción: $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$

Para la cual, según la ecuación de Nernst, se tiene que:

$$E_c = E_c^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \times \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Cu}^0}}$$

En este caso sabemos de los datos que se tiene CuSO_4 en una concentración de 1 [M]. Como esta sal se disocia en solución de la siguiente manera:



Entonces, se tiene una concentración de Cu^{+2} de 1[M] (balance estequiométrico).

Reemplazando los datos en la ecuación de Nernst:

$$E_c = E_c^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \times \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Cu}^0}} = 0,34[\text{V}] + \frac{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} - \text{K} \right] \times 338[\text{K}]}{2 \times 96.500 \left[\frac{\text{coulombs}}{\text{mol}} \right]} \times \ln \frac{1}{1}$$

$$\boxed{E_c^{eq} = 0,34[\text{V}]}$$

- Densidad de corriente y sobrepotencial.

Tenemos en este caso:

$$10^{-5} \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^2} \right] \times \left\{ \exp\left(\frac{-0,5 \cdot 2 \cdot 96.500 \cdot \eta}{8,314 \cdot 338} \right) - \exp\left(\frac{(1-0,5) \cdot 2 \cdot 96.500 \cdot \eta}{8,314 \cdot 338} \right) \right\} = 0,023 \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^2} \right]$$

Despejando:

$$\boxed{\eta_c = -0,2254[\text{V}]}$$

c) la caída de potencial total en la celda.

SOLUCIÓN:

Se tiene que, para la carga de una celda: $\Delta E = \Delta E_{eq} + \eta_a + |\eta_c| + I \cdot R_e$

- Cálculo de R_e .

$$\text{Se tiene que: } R_e = \frac{\rho \cdot l}{A} = \frac{4,3[\Omega \cdot \text{cm}] \cdot 5[\text{cm}]}{1 \times 10^4 [\text{cm}^2]} = 2,15 \times 10^{-3} \Omega$$

- Cálculo de ΔE_{eq} .

$$\text{Se tiene que: } \Delta E_{eq} = E_a^{eq} - E_c^{eq} = 1,269[\text{V}] - 0,34[\text{V}] = 0,929[\text{V}]$$

- Cálculo de ΔE .

Finalmente,

$$\Delta E = \Delta E_{eq} + \eta_a + |\eta_c| + I \cdot R_e = 0,929[\text{V}] + 0,3809[\text{V}] + 0,2254[\text{V}] + 230[\text{amp}] \cdot 2,15 \times 10^{-3} \Omega$$

$$\boxed{\Delta E = 2,0298[\text{V}]}$$