

PROBLEMA N° 1

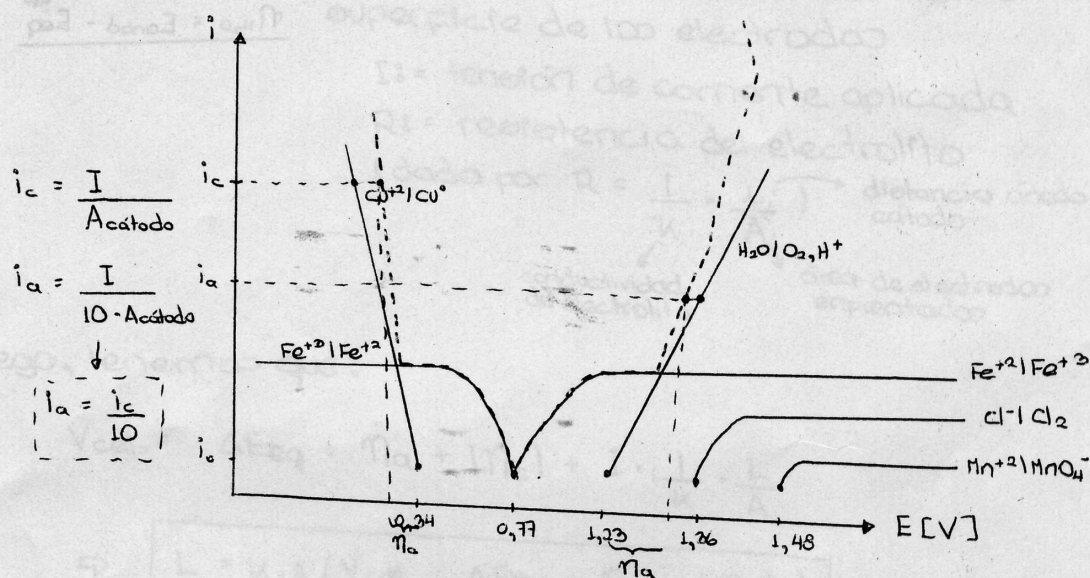
Tenemos las reacciones del cátodo:

- PRINCIPAL: $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$, $E^\circ = 0,34 \text{ V}$
- SECUNDARIA: $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, $E^\circ = 0,77 \text{ V}$

Y la del ánodo:

- PRINCIPAL: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, $E^\circ = 1,23 \text{ V}$
- SECUNDARIAS: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, $E^\circ = 1,36 \text{ V}$
- $\text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^-$, $E^\circ = 1,48 \text{ V}$
- $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{e}^-$, $E^\circ = 0,77 \text{ V}$

DIAGRAMA DE EVANS



--- corriente total (no quedó muy buena, pero ustedes saben que la curva $i-E$ global es la suma de todas las curvas en el lado catódico y anódico, respectivamente)

ECUACIONES

$$\left. \begin{aligned} i_{\text{Fe}^{+3}|\text{Fe}^{+2}} &= i_{\text{Fe}^{+2}|\text{Fe}^{+3}} = i_{\text{L,Fe}} \\ i_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} &= i_{\text{L,Cl}} \\ i_{\text{Mn}^{+2}|\text{MnO}_4^-} &= i_{\text{Mn}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Transferencia de} \\ \text{masa} \rightarrow \text{corrientes} \\ \text{límites} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} i_{\text{Cu}^{+2}|\text{Cu}^0} &= i_0^{\text{Cu}} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a^{\text{Cu}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{Cu}}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c^{\text{Cu}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{Cu}}\right) \right] \\ i_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+, \text{O}_2} &= i_0^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a^{\text{H}_2\text{O}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{O}}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c^{\text{H}_2\text{O}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{O}}\right) \right] \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Transferencia de} \\ \text{carga} \\ \downarrow \\ \text{Butler-Volmer} \end{array}$$

Si las áreas son iguales:

$$\sum i_a = \sum i_c \Rightarrow i_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} + i_{\text{Mn}^{+2}|\text{MnO}_4^-} + i_{\text{Fe}^{+2}|\text{Fe}^{+3}} + i_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+, \text{O}_2} = i_{\text{Fe}^{+3}|\text{Fe}^{+2}} + i_{\text{Cu}^{+2}|\text{Cu}^0} \quad (*)$$

Para obtener $E_{anodico}$:

- se conoce $i_0^{H_2O}$, $\alpha_a^{H_2O}$, $\alpha_c^{H_2O}$, $E_{eq}^{H_2O}$
- $i_{LIMITES}$
- I

como: $I = A_{catodo} \cdot [i_{L,Fe} + i_{L,Cl} + i_{L,Mn} + i_{H_2O}]$

de Butler-Volmer
conocidos los
parámetros

↓
despejamos η_{H_2O}
y con $E_{eq}^{H_2O}$ obtenemos $E_{anodico}$:

$$\eta_{H_2O} = E_{anod} - E_{eq}^{H_2O}$$

Problema N° 2

En electro - obtención el potencial de celda viene dado por la ecuación:

$$V_{\text{cell}} = \Delta E_{\text{eq}} + \eta_a + |\eta_c| + I \cdot R$$

, donde: ΔE_{eq} = diferencia entre el potencial de Nernst anódico y catódico

η_a = sobrepotencial anódico

$|\eta_c|$ = sobrepotencial catódico

$I \cdot R$ = potencial requerido para mover los iones desde el seno de la solución a la superficie de los electrodos

I := tensión de corriente aplicada

R := resistencia del electrolito

(dada por $R = \frac{1}{K} \cdot \frac{L}{A}$)

conductividad
del electrolito

distancia ánodo -
cátodo
área de electrodos
enfrentados

Luego, tenemos que:

$$V_{\text{cell}} = \Delta E_{\text{eq}} + \eta_a + |\eta_c| + I \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{L}{A}$$

$$\Rightarrow L = K \cdot A \left(\frac{V_{\text{cell}} - \Delta E_{\text{eq}} - \eta_a - |\eta_c|}{I} \right)$$

a) consideremos un proceso de electro-obtención donde solamente están presentes las reacciones principales:

PROBLEMA N° 3

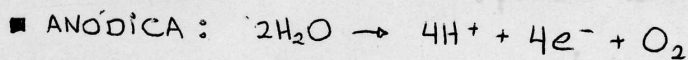
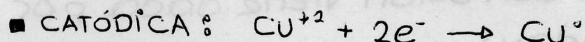
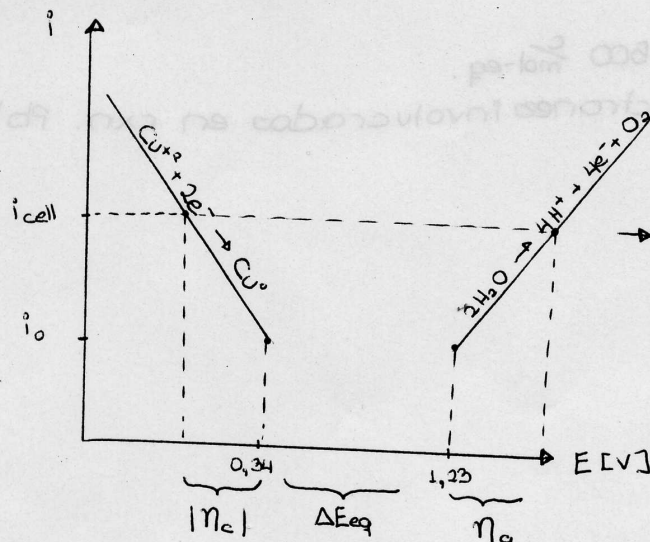


Diagrama de Evans



Podemos notar que dado i_{cell} y conocido el potencial de equilibrio del valor de η_a se despeja E_a

Ecuaciones

En general, las reacciones principales en EO están bajo control de carga.

Luego, usando Butler - Volmer:

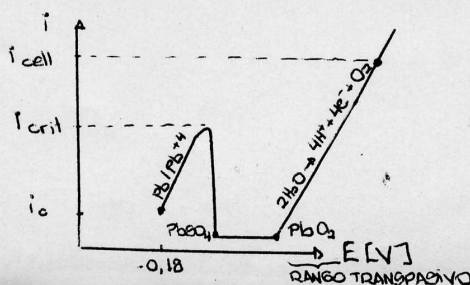
$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \cdot \eta\right) \right]$$

, conocido $i = i_{\text{cell}}$
 $\eta = \eta_a$ } obtenemos E_a (Notar que si conocemos η_a , determinar E_a es directo:

$$\eta_a = E_a - E_{\text{eq}} (*)$$

De no ser así se obtiene η_a de la ec. de Butler - Volmer y se despeja E_a de (*)

b) En EO el ánodo de plomo se encuentra en el rango transapativo:



$i_{\text{cell}} > i_{\text{crit}} \Rightarrow$ se evita la disolución del ánodo de plomo (formando capa de óxido sobre él)

c) Se rompe la pasividad cuando: $i_{cell} < i_{crit}$ a potenciales anódicos fuera del rango pasivo.

Luego, la velocidad de corrosión viene dada por la ecuación de Faraday:

$$V_{corr} = \frac{i_{cell}}{n \cdot F}$$

, con: $F = 96.500 \frac{C}{mol-eg}$.

$n =$ electrones involucrados en rxn. Pb/Pb^{+4}

Tenemos como datos que: $i_0 = 100 \frac{A}{m^2}$ (corriente de intercambio)

PROBLEMA N° 4

• $i_L = 380 \frac{A}{m^2}$ (corriente límite)

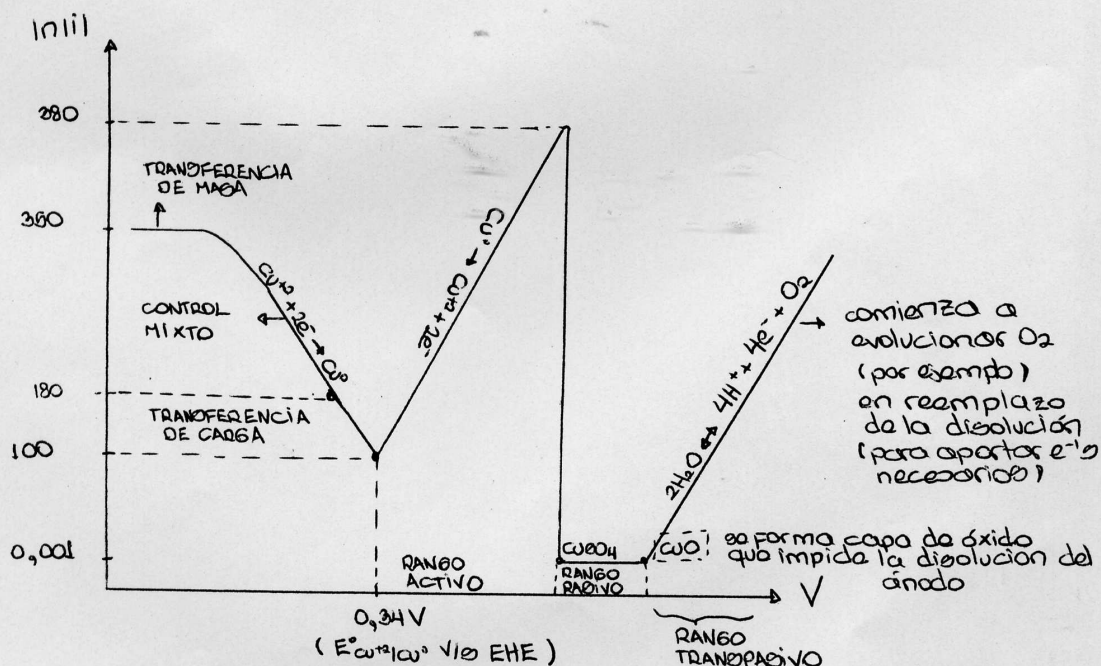
• $i_{crit, pasiv} = 380 \frac{A}{m^2}$ (corriente crítica de pasivación)

• $i_{en\ rango\ pasivo} = 0,001 \frac{A}{m^2}$

(se trata de un proceso de electro-refino)

- Los dos primeros datos se asocian a la rxn. de deposición de cobre: $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$
- Los dos últimos a la reacción de disolución del ánodo de cobre: $Cu^0 \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$
- Nos dice que Butler-Volmer (control por transferencia de carga) es válido solamente hasta $180 \frac{A}{m^2}$.

a) Diagrama de Evans



b) El control mixto ocurre entre $180 - 380 \frac{A}{m^2}$

se requiere que: $i_{cell} < i_L$ (para no tener control por transferencia de masa)

$i_{cell} < i_{crit, pasiv}$ (para evitar pasivar el ánodo de Cu)

⇒ corriente en rango de 180 a $380 \frac{A}{m^2}$

$$a) Q = 152.000 \frac{\text{m}^3}{\text{día}}$$

$$i_{\text{cell}} = 300 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$A_{\text{cat}} = 1,9 \text{ m}^2$$

$$\Delta C_{\text{Cu}} = 2,7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$t = 24 \text{ h}$$

$$N_{\text{cat}} = 60$$

PROBLEMA N° 5

$$P_{\text{Cu}} = 63,5 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

$$\eta = 0,92$$

$$F = 96.500 \frac{\text{C}}{\text{mol-eq}}$$

Queremos conocer el número de celdas. Para ello notemos que:

Masa depositada de Cu

$$m_d = Q \cdot \Delta C_{\text{Cu}} - m_{\text{desc}} (*)$$

↓
purga realizada para evitar acumulación de iones indeseados (Fe^{+2} , Fe^{+3} , otros)

⇒ Si consideramos para este caso $m_{\text{desc}} = 0$

$$\Rightarrow m_d = 152.000 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \cdot 2,7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 410.400 \frac{\text{kg}}{\text{día}}$$

Ley de Faraday

Relaciona la masa depositada con la cinética del proceso (velocidad de depositación o corriente utilizada durante un tiempo t):

$$\frac{m_d}{P_e} = \frac{I \cdot t}{F} \Rightarrow I = i \cdot A_T \cdot \eta \quad (\text{velocidad de rxn. total de depositación de cobre})$$

$$P_e = \frac{P_{\text{Cu}}}{n}$$

($n = 2$ pues rxn. es $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$)

Luego,

$$\frac{m_d}{P_e} = \frac{i_{\text{cell}} \cdot A_T \cdot \eta \cdot t}{F} \Rightarrow A_T = \frac{F \cdot m_d}{P_e \cdot i_{\text{cell}} \cdot \eta \cdot t}$$

(con m_d determinada en $(*)$)

Número de celdas

$$\text{Notemos que: } N_{\text{cell}} = \frac{A_T}{A_{\text{cat}}} = \frac{A_T}{N_{\text{cat}} \cdot A_{\text{cat}}} = \frac{m_d \cdot F}{N_{\text{cat}} \cdot A_{\text{cat}} \cdot P_e \cdot i_{\text{cell}} \cdot \eta \cdot t}$$

↓
área por ambas caras de lámina de acero

Luego, reemplazando los datos tenemos que:

$$N_{\text{cell}} = \frac{\overbrace{410.400 \text{ kg}}^{\text{masa depositada en 1 día (t=24h)}} \cdot 96.500 \frac{\text{A}}{\text{g mol} \cdot \text{seg}} \cdot 1000 \frac{\text{g mol}}{\text{kmol}}}{60 \cdot 1,9 \text{ m}^2 \cdot 63,5 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cdot 300 \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \cdot 0,92 \cdot 24 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{N_{\text{cell}} = 230 \text{ celdas}} \quad (\text{se aproxima al entero superior para cumplir con la producción mínima})$$

b) Producción anual

$$t_{\text{operación}} = \frac{0,985}{\eta_{\text{tpo}}} \cdot \underbrace{365 \text{ días}}_{1 \text{ año}} = 360 \text{ días} \quad (\text{se opera en días completos no a medias jornadas})$$

$$P_a = \underbrace{410.400 \frac{\text{kg}}{\text{día}}}_{\text{md diaria}} \cdot 360 \text{ días} = \boxed{147.744 \frac{\text{t}}{\text{año}}}$$