Formulario de Electroquímica

Salvador Blasco Llopis

1. Notación

α	coeficiente de transferencia de materia
a_e	área específica del electrodo
A_e	área del electrodo
c	concentración
c_A	concentración de A en el seno del fluido
δ	espesor de la capa de difusión de Nerst
η	sobretensión electroquímica. $\eta := E - E_{eq}$
E°	potencial estándar de reducción
$\vec{E}$	campo eléctrico
e	carga del electrón: $e = 1{,}602176 \cdot 10^{-19} C$
ϕ	potencial
F	constante de Faraday = 96485,309 C/mol
h_j	entalpía específica de la especie j
K	constante termodinámica de equilibrio
L	1. Conductancia, 2. Longitud
M	peso molecular
ν_j	coeficiente estequiométrico de la especie j
n	número de electrones implicados
i	densidad de corriente
i_0	densidad de corriente de intercambio
i_L	densidad de corriente límite
I	intensidad de corriente límite
I_L	intensidad de corriente límite
κ	conductividad de la disolución.
k_D, k_I	constantes cinéticas directa e inversa
k_0	constante cinética estándar
λ_0	conductividad iónica molar
λ_j	conductividad iónica molar de especie j.
Λ_m	conductividad molar. $\Lambda_m = \kappa / c$
L	conductancia
Q_v	Caudal volumétrico
Q^*	calor intercambiado a través de las paredes
t	número de transferencia o número de transporte
t_+, t_-	número de transporte de los cationes/aniones
t_c	tiempo crítico
u	movilidad iónica. $\vec{v} = u \cdot \vec{\nabla}\phi$
u'	movilidad iónica absoluta
S	Sección del reactor
z	carga (en unidades e)
$?_{P_1}$	algo referido al producto P_1
$?_k$	referido al componente clave

2. Termodinámica electroquímica

Trabajo máximo: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K$
Ecuación de Nerst: $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$

3. Cinética electroquímica

Ley de Faraday: cambio electroquímico $\propto$ carga implicada. $N = \frac{Q}{nF}$
Densidad de corriente: $i = I/A_e$
Velocidad de reacción:

$$\frac{N}{A_e \cdot t} = \frac{|i|}{nF}$$

Velocidades específicas directa e inversa:

$$k_D = A_D \exp \frac{-\Delta G^*_D}{RT} \qquad k_I = A_I \exp \frac{-\Delta G^*_I}{RT}$$

$$k_D = A_D \exp \frac{-\Delta G^*_{0D}}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right)$$
$$= k_{0D} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right)$$

$$k_I = A_I \exp \frac{-\Delta G^*_{0I}}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right)$$
$$= k_{0I} \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right)$$

Constante cinética estándar:

$$k_0 = k_{0D} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE^\circ_{eq}}{RT}\right)$$
$$= k_{0I} \exp\left(-\frac{\alpha nFE^\circ_{eq}}{RT}\right)$$

Relación r/E:

$$i = i_I - i_D = nF\left[k_I[\mathrm{Red}]_{\mathrm{sup}} - k_D[\mathrm{Ox}]_{\mathrm{sup}}\right]$$

Densidad de corriente de intercambio:

$$i_0 = nF\, k_0\, c_{ox}^{\alpha} c_{red}^{1-\alpha}$$

Ecuación cinética de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)\right]$$

Aproximación lineal:

$$i = i_0 \frac{nF}{RT}\eta$$

Aproximación de Tafel:

$$\ln|i| = \ln|i_0| - \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta \quad \eta \ll 0$$

$$\ln|i| = \ln|i_0| + \frac{\alpha n F}{RT}\eta \qquad \eta \gg 0$$

Densidad de corriente límite:

$$i_L = nF \cdot k_m \cdot c_{ox}$$

$$c_{ox|l} = \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \cdot c_{ox} \quad c_{red|l} = \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \cdot c_{red}$$

4. Transferencia de materia

4.1. Transporte de materia por migración.

Se define como la fracción de corriente aportada por esa especie.

$$\sum_j t_j = 1 \quad t_+ + t_- = 1$$

$$L = \kappa \frac{A_e}{l} \qquad \vec{E} = \vec{\nabla}\phi$$

$$\vec{F_j} = -z_j \cdot e \cdot \vec{\nabla}\phi$$

4.2. Fricción. Ecuación de Stokes.

$$|\vec{F}| = 6\pi r_j \cdot \mu \cdot |v_j| \qquad |u_j| = \frac{|z_j| \cdot e}{6\pi \cdot r_j \mu}$$

4.3. Movilidad de los iones

$$\kappa = F^2 \sum_j (ucz^2)_j$$

$$t_j = \frac{(u \cdot \nu z^2)_j}{\sum_i (u \cdot \nu z^2)_i}$$

4.4. Conductividad molar

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = F^2 \sum_j u_j \nu_j z_j^2$$

Ley Kohlrausch:

$$\Lambda_m = \Lambda_{m0} - K \cdot^{1/2}, \quad c^{1/2} < 0{,}02 M^{1/2} \Rightarrow c < 0{,}04M$$

$$\Lambda_{m0} = \nu_+ \lambda_0^+ + \nu_- \lambda_0^-$$

Conductividad de cada especie: $\lambda_j = F^2 \cdot u_j \cdot z_j^2 \qquad \Lambda_m = \sum \nu_j \lambda_j \ t_j = \frac{\lambda_j}{\Lambda_m}$

4.5. Transporte de materia combinado

1. difusión
   Ley Fick $\vec{N}_j^{dif} = -D_j \vec{\nabla} c_j$
   Ec. Nernst–Einstein $D_j = \frac{RT\lambda_j}{z_j^2 F^2} = RTu_j$
2. convección
   $$\vec{N}_j^{conv} = c_j \vec{v}$$
3. migración
   $$\vec{N}_j^{mig} = -z_j u_j c_j F \vec{\nabla}\phi$$

Todo junto

$$\vec{N}_j = -z_j u_j c_j F \vec{\nabla}\phi - D_j \vec{\nabla}\phi + c_j \vec{v}$$

$$i = -\kappa \vec{\nabla}\phi - F \sum_j z_j D_j \vec{\nabla} c_j$$

Potencial de difusión: (cuando $i = 0$)

$$\vec{\nabla}\phi_{dif} = \frac{F}{\kappa} \sum z_j D_j \vec{\nabla} c_j$$

4.6. Balances de materia

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_j + \frac{\partial c_j}{\partial t} = R_j$$

Balance de materia a un flujo convectivo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c = D \nabla^2 c$$

$$D = \frac{z_+ u_+ D_- - z_- u_- D_+}{z_+ u_+ - z_- u_-}$$

4.7. Modelo de la capa de difusión de Nerst

$$k_m = \frac{D_j}{\delta} \qquad i_L = nFk_m c_j$$

4.8. Transferencia de materia en régimen laminar

4.8.1. En un cátodo plano

$$\frac{k_m \cdot L}{D_j} = 0{,}695 \left(\frac{v \cdot L}{\nu}\right)^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \qquad Sc = \frac{\nu}{D_j}$$

4.8.2. En un cátodo de disco rotatorio

$$k_m = 0{,}621 \cdot D_j^{1/2} \left(\frac{D_j}{\nu}\right)^{1/6} \cdot \omega^{1/2}$$

$$i_L = 0{,}621 \cdot D_j^{1/2} \left(\frac{D_j}{\nu}\right)^{1/6} \cdot \omega^{1/2}\, nFc_j$$

Donde ω es la velocidad angular de giro del disco. Se puede escribir de otra forma:

$$\frac{k_m\, r}{D_j} = 0{,}621 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad Re = \frac{\omega\, r^2}{D} \quad Sc = \frac{\nu}{d_j}$$

5. Diseño de reactores electroquímicos

5.1. Parámetros de materia

grado de conversión:

$$X_A = \begin{cases} \frac{N_{A0}-N_A}{N_{A0}} & \text{reactor contínuo} \\ \frac{F_{A0}-F_A}{F_{A0}} & \text{reactor dicontínuo} \end{cases}$$

grado de extensión:

$$\xi_j = \frac{N_j - N_{j0}}{\nu_j}$$

rendimiento:

1. del proceso reactivo

$$\varPhi_{P_1} = \begin{cases} \frac{N_{P_1}}{\nu_{P_1}[N_{A_0}-N_A} & \text{r.disc} \\ \frac{F_{P_1}}{\nu_{P_1}[F_{A_0}-F_A} & \text{r.cont} \end{cases}$$

2. de operación

$$\Theta_{P_1} = \begin{cases} \frac{N_{P_1}}{\nu_{P_1} \cdot N_A} & \text{r.disc} \\ \frac{F_{P_1}}{\nu_{P_1} \cdot F_A} & \text{r.cont} \end{cases}$$

$$X_A = \Theta_{P_1} / \varPhi_{P_1}$$

selectividad:

$$S_{P_1} = \begin{cases} \frac{N_{P_1}/\nu_{P_1}}{\sum_{j=1}^{s} N_{P_j}/\nu_{P_j}} & \text{r.disc} \\ \frac{F_{P_1}/\nu_{P_1}}{\sum_{j=1}^{s} F_{P_j}/\nu_{P_j}} & \text{r.cont} \end{cases}$$

5.2. Parámetros de corriente

Eficacia de la corriente o rendimiento farádico:

$$\phi = \frac{Q_{P_1}}{Q_{tot}}$$

Voltaje de celda

$$E_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{and}} - |\eta_{\text{cat}}| - |\eta_{\text{and}}| - I \cdot R_{\text{cel}} - I \cdot R_{\text{circ}}$$

$$R_{\text{cel}} = R_{\text{cel(cat)}} + R_{\text{cel(and)}} + R_{\text{cel(sep)}}$$

5.3. Parámetros de energía

Rendimiento de la energía eléctrica:

- referido a ΔG

$$\gamma_G = \frac{\Delta G_{\text{cel}} \cdot \phi}{E_{\text{cel}} nF} = \frac{(E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{and}}) \cdot \phi}{E_{\text{cel}}}$$

- referido a ΔH

$$\gamma_H = \frac{\Delta H_{\text{cel}} \cdot \phi}{E_{\text{cel}} nF}$$

5.4. Parámetros de superficie y volumen

- Superficie específica del electrodo: $a_e = A_e/V_R$
- Tiempo de residencia: $\tau = V_R/Q_v$
- Velocidad espacial: $s = 1/\tau$
- Coef. tansf. materia: $k_m = \frac{i_L}{nFc_a}$
- Rendimiento específico:

$$\rho_e = \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dm_{P_1}}{dt} = \frac{i \cdot a_e \cdot M_{P_1} \cdot \phi_{P_1}}{nF}$$

6. RCTAE

6.1. Balance de materia

$$c_{j0} - c_j + \nu_j r a_e \tau = 0$$

6.2. Balance de energía

$$\sum F_j h_j - \sum F_{j0} h_{j0} = Q^* + W$$

Adimitiendo que:

1. reacción única
2. entalpía referida al componente clave: $-\Delta H^\circ_k = \sum \frac{\nu_j}{\nu_k} h_j$
3. no hay cambio de fase:

$$h_j - h_{j0} = \int_{T_0}^{T} c_{P_j} dT = \overline{c_{Pj}}(T - T_0)$$

$$\Delta^\circ_k = [\Delta^\circ_k]_{298K} + \frac{\sum \nu_j \overline{c_{Pj}}}{\nu_k}(T - 298)$$

tenemos

$$T = T_0 - \frac{I}{\sum F_{j0}\overline{c_{Pj}}} \left[E_{\text{cel}} + \frac{-\nu_k \phi \Delta H^\circ_k}{nF}\right] + \frac{UA_i(T_f - T)}{\sum F_{j0}\overline{c_{Pj}}}$$

donde el penúltimo término es $\Delta T_{\text{reacción}}$ y el último, $\Delta T_{\text{exterior}}$.

6.3. Comportamiento a I_L

$$\tau = \frac{1}{k_m a_e} \cdot \frac{X}{1-X}$$
$$X = \frac{k_m a_e \tau}{1 + k_m a_e \tau}$$
$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_m a_e \tau}$$
$$I_l(t) = nFA_e k_m c_{A0} \exp(-k_m a_c t)$$

7. RDTAE

7.1. Balance de materia

$$\frac{dN_j}{dt} = \nu_j r A_e = \frac{\nu_j i \phi A_e}{nF}$$
$$\frac{dc_j}{dt} = \frac{\nu_j i \phi a_e}{nF} \quad V \text{cte.}$$
$$\frac{dX}{dt} = \frac{-\nu_k i \phi a_e}{nF c_{k0}}$$

7.2. Balance de energía

$$\frac{d}{dt}(\sum N_j h_j) = Q^* + W$$

Para las mismas simplificaciones que el RCTAE.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\frac{\nu_k \Delta H_k^\circ I\phi}{nF} + UA_i(T_f - T) - IE_{\text{cel}}}{\sum N_j \overline{c_P}_j}$$

7.3. Comportamiento a I_L

$$I_L = nFA_e k_m c_a$$
$$X_A = 1 - \exp(-k_m a_e t)$$

7.4. Galvanostático

$$X_A = \frac{a_e \cdot i \cdot t_R}{c_{A0} nF}$$
$$c_A = c_{A0} = -\frac{i a_e}{nF} t_R$$
$$t_c = \frac{nFk_m c_{A0} - i_L}{k_m a_e i_L}$$
$$X_{Ac} = 1 - \frac{i}{nFk_m c_{A0}}$$
$$X_A = 1 - i^* \exp\left(-\frac{t - t_c}{t^*}\right)$$
$$\phi = \exp\left(-\frac{t - t_c}{t^*}\right)$$
$$i^* = \frac{i}{nFk_m c_{A0}}$$
$$t^* = \frac{1}{k_m a_e}$$

7.5. Potenciostático

sobretensión adimensional:

$$Y = \exp\left[\frac{nF}{RT}\eta\right]$$

cte. velocidad adim. $\beta = k_0/k_m$

$$i^* = \frac{i}{nFk_m c_{A0}} = $$
$$= \frac{1 - X_A(1+Y)}{\frac{1}{\beta} + Y^{\alpha-1} + \frac{D_A}{D_B}Y^\alpha} \cdot Y^{\alpha-1}$$

$$X_A = \frac{1}{1+Y}\left[1 - \exp\left(-\frac{Y^{\alpha-1}(1+Y)}{\psi t^*}t\right)\right]$$

$$\psi = \frac{1}{\beta} + Y^{\alpha-1} + \frac{D_A}{D_B}Y^\alpha$$

8. RFPE

8.1. Balance de materia

$$\frac{dF_j}{dl} = \nu_j r a_e S \quad \frac{dc_j}{dl} = \frac{\nu_j r a_e S}{Q_{v0}}$$

$$\frac{dX}{dl} = \frac{-\nu_k r a_e S}{F_{k0}}$$

8.2. Balance de energía

$$\frac{dT}{dl} = \beta_1 \frac{I\phi}{l} - \beta_2 IE_{\text{cel}} + \beta_3(T_f - T)$$

donde

$$\beta_1 = \frac{-\nu_k \Delta H_k^\circ}{nF\sum F_{j0}\overline{c_P}_j} \quad \beta_2 = \frac{1}{\sum F_j \overline{c_P}_j}$$

$$\beta_3 = \frac{UA_I}{\sum F_{j0}\overline{c_P}_j}$$

8.3. Comportamiento a I_L

$$X_{AL} = 1 - \exp(-k_m a_e \tau)$$

$$A_e = -\frac{Q_V}{k_m}\ln(1 - X_{AL})$$

$$I_L(l) = nFA_e k_m c_{A0} \exp(-k_m a_e \tau)$$

9. RFPE con recirculación

R	Factor de recirculación
$(X_A)_{pp}$	conversión por paso
Q'_v	Caudal de recirculación
$?_0$	referido a la entrada al sistema
$?_1$	referido a la entrada al reactor
$?_2$	referido a la recirculación
$?_s$	referido a la salida

$$R = \frac{Q'_v}{Q_v} = \frac{F_{A2}}{F_{As}}$$

$$(X_A)_{pp} = \frac{X_{As}}{1 + R(1 - X_{As}}$$

$$\frac{X_{tot}}{X_{pp}} = 1 + R(1 - XAs)$$

$$c_{As} = c_{A0} \frac{\exp\left(\frac{-k_m A_e}{Q_v}\right)}{1 + R\left[1 - \exp\left(\frac{-k_m A_e}{Q_v}\right)\right]}$$

$$X_{tot} = 1 - \frac{1}{(1+R)\exp\left[\frac{-k_m A_e}{Q_v(1+R)}\right] - R}$$

$$\frac{A_e}{(A_e)_{R=0}} = (1+R)^{1-\alpha} \cdot \frac{\left[\frac{(1+R)(1-X_{As})}{1+R(1-X_{As})}\right]}{\ln(1 - X_{As})}$$

10. RFPE con tanque de almacenamiento

$$\ln \frac{c_{A0}(t)}{c_{A0}(t=0)} = -\frac{t}{\tau_s}\left[1 - \exp\left(-\frac{k_m A_e}{Q_v}\right)\right]$$

$$X_A(t) = 1 - \exp\left(\frac{-k_m A_e}{Q_v}\right)$$

$$I_L = nFQ_v c_{A0}(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_s} X_{pp}\right) \cdot X_{pp}$$

11. RCTAE con tanque de almacenamiento

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k_m a_e \tau_R}$$

$$X_{pp} = \frac{k a_e \tau_R}{1 + k_m a_e \tau_R}$$

12. Batería de RCTAEs iguales

$$c_{AN} = c_{A0}(1 + k_m a_e \tau_i)^{-N}$$

$$X_{AN} = 1 - \left(\frac{1}{1 + k_m a_e \tau}\right)^N$$