**CAPITULO 8. LA QUIMICA Y LA ELECTRICIDAD**

***8 . 1 . Introducción.***

Se estudian fenómenos en los cuales se intervienen campos eléctricos causados por fenómenos químicos clásicos fenQC **(pilas químicas)** y fenQC causados por flujo de electrones **(electrólisis)**. El tema también se llama *electroquímica.* Son fundamentales los **fenQC de óxido – reducción (redox)** descriptos en 3.2 y desarrollados en 8.2.

En 1800, Volta (1745 – 1827) construye la **primera pila química o galvánica**(fuente de corriente eléctrica continua: 1.2.1). En el mismo año (1800), se observa que en un dispositivo formado por dos alambres metálicos unidos cada uno a un polo (extremos de la pila química de Volta) sumergidos en una disolución acuosa (ac) de algunas sustancias formando un camino cerrado conductor (circuito eléctrico), circula corriente eléctrica y en algunos casos se produce gas hidrógeno en un alambre y gas oxígeno en el otro. Si la (ac) contiene sales disueltas de cobre o plata, se depositan cobre sólido Cu (s) o plata sólida Ag (s) en lugar del gas hidrógeno (Ver 8.1.1; 8.4).

En el capítulo 1.3. se identificó al **electrón**, *mínima partícula con carga eléctrica que existe libre* **(átomo de electricidad)**, todos los átomos contienen electrones, *el electrón interviene en los fenómenos electroquímicos, la energía eléctrica es la capacidad de mover cargas eléctricas y realizar trabajo eléctrico* **durante ∆E.***.*

Se desarrollan **conocimientos básicos de Física Eléctrica** necesarios para una compresión elemental de los temas desarrollados.

**No se debe omitir** que la electroquímica estudia fenQC en los cuales intervienen la energía eléctrica (fuerza electromotriz **fem**), diferencia de potencial **ddp**, corriente eléctrica o flujo de electrones (intensidad de corriente **I**), movimiento de iones **(+) o (-)** y fenQC.

El término flujo significa movimiento de un fluido (gas, vapor, líquido) o de partículas.

El **trabajo** (Joule **J)** necesario para mover la unidad de carga eléctrica (Coulomb **C)** desde el infinito a un punto de un campo eléctrico es el **potencial eléctrico del punto**, la *unidad de medida del potencial eléctrico es el* **Voltio:**  **V = J / C** (Voltio = Joule / Coulomb)

**No se debe omitir**quelacorriente eléctrica es un flujo de electrones (efecto) producida por un campo eléctrico (causa). Otro efecto es el movimiento de iones.

La fuerza electromotriz **fem** es el valor en voltios **V** *de un campo eléctrico* **sin** *intensidad de corriente* **I (I = 0)**, la diferencia de potencial **ddp** es el *valor del campo eléctrico* **∆V** en un circuito eléctrico que circula corriente **I ≠ 0.**

Una **cualidad** de un sistema es la *materia****,*** la **cantidad** *de materia se llama* **masa m**, la unidad de medida en el SI es el **kilogramo** **kg.**

Si un sistema *no es eléctricamente neutro* **(cualidad)***,* la **cantidad** *de electricidad* **q** se llama **carga eléctrica**, la unidad de medida es el **Coulomb C***.*

El flujo de electrones se llama *intensidad de corriente* **(I),** el campo eléctrico se llama *fuerza electromotriz* **(fem)** o *diferencia de potencial eléctrico* **(ddp)**. La unidad que mide **I** es el *Amperio* **(A)**, la **fem o ddp** se mide en *Voltios* **(V)**.

La *resistencia eléctrica* de un circuito eléctrico **R** se mide en **Omhs (Ω)**.

La ley de **Omhs** expresa la relación entre **causa (ddp) y efecto (I):**

**V / R = I** **(V /Ω = A) (válida para R e V constantes)**

La energía, el trabajo y el calor son temas fundamentales que se desarrollan en el capítulo 9: la Química y la Energía.

El concepto de *energía potencial eléctrica* **(Epe)** es análogo al de *energía potencial gravitatoria* **(Epg):**

\* en el campo gravitatorio de la Tierra, la posición (altura **h)** *es el nivel de energía potencial gravitatoria:* **Epg = P (peso) . h** ; trabajo **durante** **∆h** : **W = P . ∆h = ∆Epg**

\* en un campo eléctrico, la posición en un campo eléctrico (potencial en **V**) *es el nivel de energía potencial eléctrica:* **Epe = q . V** ; trabajo **durante****∆V**: **W = q . ∆V = ∆Epe**

Un dispositivo que origina un campo eléctrico por fenómenos químicos clásicos de óxido – reducción (redox) se llama **pila química, voltaica o galvánica.** La **causa** es energía química originada por fenómenos químicos clásicos de óxido – reducción (Ver 8.2), el **efecto**es un campo eléctrico (fem) y la *capacidad de producir W eléctrico* **durante** **∆E**.

Se indican algunas analogías:

*\* energía potencial térmica* **Ept**, *el nivel de* **Ept** *es la temperatura* **T.**

 **Ept = (m.c) . T** (Ver 4.4) ;trabajo **durante** **∆T**: **W (Q) = (m.c) . ∆T = ∆Ept**

\* *energía cinética* **Ec**, *el nivel de* **Ec** *es la velocidad* **v**.

 **Ec = m . v2 / 2** ; trabajo **durante ∆v**: **W = m . (∆v)2 / 2 = ∆Ec**

***8 . 1 . 1 . Analogías entre circuitos hidráulico y eléctrico.***

*Se llama circuito a un camino cerrado*, un *circuito hidráulico* es un camino cerrado de un líquido, *circuito eléctrico* es un camino cerrado de cargas eléctricas.

Para una comprensión elemental son útiles las analogías entre el flujo de un fluido incompresible (agua líquida) y el flujo de electrones: *intensidad de corriente* **I**

En la figura 8.1 se muestran los circuitos y las analogías.

**Figura 8.1: analogías circuitos hidraúlico y eléctrico**

**Circuito de agua (l) (hidraúlico) Circuito eléctrico**

 **B.Nekrasov, Química General, Ed. MIR, 1975**



 1) Bomba mecánica de agua (l) Generador (“bomba” de e- o pila química).

 2) Medidor de caudal de agua (l) Amperímetro (medidor de intensidad **I**)

 3) Válvula reguladora de caudal Resistencia eléctrica variable **R**

 4) Medidor de diferencia de presión Voltímetro (medidor de ddp **V**)

 Líneas: cañerías de agua Conductores eléctricos

El caudal de agua se mide en masa **m (**o volumen **V)** de líquido por unidad de tiempo.

El caudal de electrones es la *cantidad de electricidad* **(q** coulombs **C)** por unidad de tiempo, se llama *intensidad de corriente* **(I** en Amperios **A**). Luego:

 **I = q / ∆t [A = C / s]**

Se realiza un trabajo eléctrico de **1 Joule** cuando una cantidad de electricidad de **1 Coulomb** se mueve entre una diferencia de potencial **ddp** de **1 Voltio**, **durante** ese movimiento de la carga eléctrica interviene un trabajo de **1 J:** **J = ∆V . C**

La figura 8.2. muestra otro circuito eléctrico, *las resistencias* **R** *son* **cubas electrolíticas**, recipientes con disoluciones acuosas con **iones (ac)** conductoras de la electricidad (Ver 5.3), en cada una hay *dos cuerpos sólidos conductores* **(electrodos),** cuando circula corriente eléctrica por el circuito **(causa)** se producen reacciones químicas **(efecto)** en los electrodos, tos *fenómenos químicos clásicos fenQC se llaman* **electrólisis,** en general, son complejos.Fueronestudiados por M.Faraday desde 1830 (Ver 8.4)*.*

**Figura 8.2: circuito eléctrico con electrólisis**

**No se debe omitir** que en los electrodos se pueden producir *varios fenómenos químicos clásicos fenQC simultáneamente, en general complejos,* porque dependen de, por ejemplo, formación de sólidos y/o gases según la sustancia disuelta (ac), concentraciones de las sustancias, material de los electrodos, pH (Ver 6.4.1), diferencia de potencial ddp, los potenciales redox Eo (Ver 8.4.2).

***8 . 2 . Fenómenos químicos de óxido-reducción (redox).***

Un tipo o clase de *fenómeno químico clásico reversible* (Ver 3.2) es cuando un sistema gana o pierde electrones, por lo tanto se produce *transferencia o movimiento de electrones,* *hay cambios en la carga eléctrica de las especies del sistema.*

**Esta clase de fenQC reversible se llama de óxido – reducción o redox.**

Cuando una especie pierde o cede electrones, pasa de un *estado reducido* **Est.Red.** a un *estado oxidado* **Est.Ox.**, el fenQC se llama **oxidación**; cuando gana electrones,el fenQC es inverso y se llama **reducción***,* pasa de un **EstOx** a otro reducido **EstRed**.

 ***Especie en estado reducido* Est. Red. ↔ *Esp. en estado oxidado* Est. Ox. + n e-**

Es probable que la terminología “oxidar” se origine en que el bioxígeno **O2** (g) del aire se combina y “oxida” en Condiciones Ambientales de la Tierra CAT a casi todos los sistemas, **la Tierra es un planeta oxidado.**El **O2**(g) *es el**agente oxidante,* oxida y se reduce, gana o absorbe electrones a otro sistema que los da y se oxida que es el *agente reductor*. El anterior es un fenQC redox, *pero cualquier fenQC en el cual hay transferencia de electrones entre especies es un fenQC redox*.

**No se debe omitir** *que no se puede producir una oxidación o reducción aislada*, si una especie gana electrones, inevitablemente y simultáneamente otra los pierde.

Cada reacción se pueden expresar por separado, hay una *“semirreacción” de oxidación y otra “semirreacción” de reducción*, el fenómeno químico clásico fenQC completo es **redox**:

 Semirreacción de oxidación: **Est. Red. I ↔ Est. Ox. I + n e-**

Semirreacción de reducción:  **Est. Ox. II + m e- ↔ Est. Red. II**

En los fenQC redox que se expresan con las semirreacciones de oxidación y reducción, *en cada una los electrones* ***e-*** *son reactivos R o productos P.*

Sumando las dos semirreacciones se obtiene la reacción química redox:

**Est. Red. I + Est. Ox. II + m e- ↔ Est. Red. II + Est. Ox. I + n e-**

En los fenQC redox se aplica el modelo de los **estados de oxidación EdeO** (Ver 2.6.2; 8.1.1) que indican los cambios en los EdeO (oxidación o reducción) de las especies.

Las representaciones anteriores son **cualitativas**, las representaciones **cuantitativas** *de los fenQC redox*son **ecuaciones químicas** *que cumplen con la conservación de los átomos y de las cargas eléctricas* (Ver 8.2.2).

***8 . 1 . 1 . Fórmula química con estados de oxidación (FEdeO).***

*La fórmula química (FQ) es la representación simbólica abreviada de la composición química de una sustancia,* simbólica porque usa símbolos de los elementos químicos (EQ) y abreviada porque únicamente indica la cantidad de átomos de cada EQ.

**Hay distintas clases de FQ,** por ejemplo, fórmula mínima FM, fórmula verdadera si existe la molécula **FV,** nos interesa la FQ con **estados de oxidación FEdeO**. En esta FQ se indica el estado de oxidación EdeO de cada átomo en la sustancia según el modelo de EdeO (Ver 2.6.2).

Para analizar y comprender los fenQC redox es imprescindible tener la **FQ con los estados de oxidación FEdeO de cada sustancia.** Con las FEdeO se puede determinar el átomo que se oxida porque aumenta su EdeO y el átomo que se reduce, porque disminuye el EdeO. En algunos casos, se forman **iones (ac)**, la carga eléctrica **positiva (+) o negativa (-)** del átomo ionizado es el EdeO del átomo. Se adopta indicar el EdeO primero el signo, luego el valor **X+n o –n**, si es un ión (ac) a la inversa **Xn+ o n-**.

Se indica un método o protocolo para determinar el estado de oxidación EdeO de cada átomo en una sustancia y obtener la **FEdeO.**

I) los cuerpos formados por moléculas mono (1 átomo) o poliatómicas simples (EQ = 1) tienen **EdeO = 0**.

II) el EdeO de los iones simples (ac) es la carga eléctrica del ión.

III) la suma algebraica de los EdeO de cada átomo en los iones poliatómicos compuestos (EQ ≥ 2) (ac) es la carga eléctrica del ión.

IV) los valores de los EdeO comunes de los EQ en átomos combinados en las sustancias compuestas se encuentran en la Tabla PERB (CEE), en 2.6.2 y en el Suplemento de Datos (algunos EQ tienen otros EdeO).

- el EdeO del O en los óxidos es **–2**, en los peróxidos **-1** y en superóxidos **-1/2**. En el fluoruro de O **F2O el EdeO del O es +2.**

- el EdeO del H es **+1**, en los hidruros de EQ de los grupos 1, 2 y 3 es **-1.**

- el EdeO del F es siempre **-1**, los otros EQ del grupo 17 o VII A (halógenos) cuando forman halogenuros binarios tienen EdeO negativos. Combinados con el O formando oxoaniones, los EdeO son positivos.

- el EdeO de un átomo combinado con igual EQ es 0, pero también puede ser 0 en sustancias compuestas, por ejemplo, el C en **CH2I2**, o fraccionario cuando forma cadenas, por ejemplo el C en **C3H8.**

V) la suma de los EdeO en una especie es igual a la carga eléctrica de la especie.

La suma algebraica de los **EdeO positivos (+)** de cada átomo por la cantidad de átomos más los **EdeO negativos (–)** de cada átomo por la cantidad de átomos es igual a la carga eléctrica de la especie: **neutra = 0 o con carga eléctrica (ión) ≠ 0:**

**Σ No. Átomos EdeO (+) + Σ No. Átomos EdeO (-) = carga eléctrica**

***8 . 2 . 2 . Ecuaciones químicas redox.***

**No se debe omitir** que al representar un fenómeno químico clásico fenQC se deben indicar todas las sustancias convencionalmente reactivos R y todas las sustancias productos P (Ver 6.3): **R ↔ P (representación cualitativa).**

**No se debe omitir** que el estado inicial EI de un sistema dónde se produce el fenQC reversible **R ↔ P** puede ser cualquiera, o sea **R** solo, **P** solo o cualquier otro EI **R + P**, *no se debe confundir R con EI.*

En el caso de los fenómenos químicos clásicos fenQC redox, se debe indicar:

\* las fórmulas químicas FQ de las todas las sustancias **R y P**.

\* los estados macroscópicos (s), (l), (g-v) que**no se disocian ni forman iones.**

*\** si se indica **estado (ac)** significa que el cuerpo está disuelto y **forma iones (ac).** Se supone o adopta que no hay reacciones químicas con el agua (l): hidrólisis (Ver 6.6).

\* se debe indicar el **pH de la (ac)** (Ver 6.4.1), si la (ac) es ácida o básicahay **H+ (ac) o OH-** **(ac),** según el fenQC los iones **H+ (ac) o OH-** **(ac)** pueden intervenir en el **fenQC redox.**

**Una ecuación química es la representación cuantitativa** *en la cual se cumplen las leyes de conservación de átomos y de cargas eléctricas.*

Ejemplos de reacciones químicas redox (cualitativas):

**a) Fe (s) + Cu2+ (ac) ↔ Fe2+ (ac) + Cu (s) (pH < 7)**

**b) Zn (s) + H+ (ac) ↔ Zn2+ (ac) + H2 (g)**

**c) CuS (s) + HNO3 (ac) ↔ Cu2+ (ac) + S8 (s) + NO (g)**

**d) CH4 (g) + O2 (g) ↔ CO2 (g) + H2O (g)**

**e) MnO4- (ac) + Cl- (ac) ↔ Cl2 (g) + Mn2+ (ac) (pH < 7)**

**f) Bi2O3 (s) + ClO- (ac) ↔ BiO3- (ac) + Cl- (ac) (pH > 7)**

**g) Co2+ (ac) + Na2O2 (s) ↔ Co(OH)3 (s) (pH > 7)**

**h) KO2 (s) + CO2 (g) ↔ KHCO3 (ac) + O2 (g) (pH < 7)**

**i) As2S3 (s) + H2O2 (l) ↔ SO42- (ac) + AsO3- (ac) (pH > 7)**

**j) [Sn(OH)3]- (ac) + Bi(OH)3 (s) ↔ [Sn(OH)6]2- (ac) + Bi (s) (pH > 7)**

**k) C6H6O2 (l) + Ag+ (ac) ↔ C6H4O2 (l) + Ag (s) (pH < 7)**

**l) Fe (s) + O2 (g) + H2O (l) ↔ Fe(OH)2 (s) (pH > 7)**

**m) PbSO4 (s) + PbS (s) ↔ Pb (s) + SO2 (g)**

Si las sustancias (ac) **tienen** **H u OH**, no es necesario indicar el pH porque se forman **H+ (ac)** (ejemplo **c) o OH-** **(ac)**,o están en la reacción química cualitativa, ejemplo **b.**

Si en la reacción química **no hay H o OH**, se debe indicar el **pH**, por ejemplo **a , e , k**.

Si en la reacción química **no hay (ac)**, no hay semireacciones ni **pH**, ejemplos **d , m.**

Un ejemplo simple de un fenQC redox es la reacción entre **HCl y Zn0:**

**HCl + Zn**  ↔ **ZnCl2 + H2**

En este fenQC hay transferencia de electrones entre el **Zn y el H**, el **Zn** pierde e- *(se oxida)* y el **H** gana e- *(se reduce)*. La representación anterior es **microscópica o “molecular” y cualitativa**, no es macroscópica, luego no están indicados los estados macroscópicos.

En las reacciones redox se deben indicar siempre los estados macroscópicos: **sólido (s), liquido (l), gas (g), disolución acuosa (ac).**

Por ejemplo, en la reacción anterior, los estados son: **Zn (s), HCl (ac), ZnCl2 (ac), H2 (g).**

Las semiecuaciones químicas son:

**Oxidación: Zn (s) ↔ Zn2+ (ac) + 2 NA e-**

**Reducción: 2 H+ (ac) + 2 NA e- ↔ H2 (g)**

**No se debe omitir** que en las semiecuaciones macroscópicas se conservan los átomos y las cargas eléctricas:

- **Zn (s)** representa **1 mol (NA) átomos de** **Zn y Zn2+ (ac)** representa 1 mol de iones **Zn2+ (ac)**, luego la cantidad de electrones que intervienen es **2 electrones por átomo** y **2 NA e-** para un mol.

- **2 H+ (ac)** representa 2 moles de **H+ (ac)**, la cantidad de electrones que intervienen es 1 e- por átomo de **H, 2 NA e-** para 2 moles**, H2 (g)** representa 1 mol de moléculas de diH.

Ejemplo de reacción química redox indicando las fórmulas de estado de oxidación **FEdeO**:

**Cu+2(S+6 O-2)4 (ac) + Zn0 (s)** ↔  **Zn+2(S+6O-2)4 (ac) + Cu2+ (s)**

Se muestra el ejemplo **d**, reacción redox en la cual no se pueden separar dos semirreacciones porque el **CH4 (g), O2 (g), CO2 (g) y H2O (g)** no se disocian ni forman iones. La siguiente es la ecuación química mínima para el ejemplo **d**:

 **C-4H14 (g) + 2 O2 (g)**  ↔ **C+4O-22 (g) + 2 H12O-2 (g)**

Las semiecuaciones redox para cada átomo son:

  **C-4**  ↔  **C+4 + 8 e-**

 **O0 + 2 e-**  ↔  **O-2**

- el **O** *se reduce (agente oxidante)* de **EdeO = 0 a -2** (disminuye el EdeO).

- el **C** *se oxida (agente reductor)* de **EdeO = -4 a +4** (aumenta el EdeO).

Los 4 moles de átomos de O, **2 O2 (g)**, ganan **8 NA e-** (**de 0 a -2**) que los pierden 1 mol de átomos de **C** (**de -4 a +4**).

**Se propone un método o protocolo para obtener una ecuación química redox:**

Para obtener una ecuación química de un fenQC redox explicitado *(todas las sustancias, estados y el pH)* se necesitan las **FEdeO de todas las sustancias** (Ver 8.2.1), determinar el átomo que se oxida *(pierde electrones)* y la cantidad de e- que pierde 1 átomo, y el átomo que se reduce *(gana e-)* y la cantidad de e- que gana 1 átomo.

**Si el sistema no tiene cuerpos (ac)** no hay iones ni semirreacciones de oxidación y reducción por separado. Se realiza el balance de los átomos que varían sus EdeO y luego se indican los electrones que pierden los átomos que se oxidan y los electrones que ganan los átomos que se reducen, al sumar se deben cancelar los electrones, ejemplos **d** (resuelto antes) **y m**.

**Si el sistema tiene cuerpos (ac),** en general es posible realizar por separado las semiecuaciones químicas de oxidación y reducción. Se adopta que si se indica (ac) las sustancias están ionizadas, forman **iones (ac)**.

1) escribir cada semirreacción cualitativa con las sustancias que contienen los átomos que

varían sus EdeO en los estados de los cuerpos: sólido (s), líquido (l), gas (g), iones (ac).

2) balancear (igualar) en cada semirreacción los átomos que varían sus EdeO.

3) balancear (igualar) en cada semirreacción los cambios en los EdeO de todos los átomos **con electrones.**

4) para obtener las semiecuaciones,**si el pH es menor que 7** [medio (ac) ácido], *si es necesario* **completar primero** *el balance de cargas eléctricas con* **H+** **(ac),** luego, si es

necesario*,* el balance de átomos con **H2O** **(l).**

**Si el pH es mayor que 7** (medio básico), *si es necesario* **completar primero** *el**balance de cargas con* **OH-** (ac), luego, *si es necesario* el balance de átomos con **H2O (l)**.

En el paso 4) se deben cumplir las leyes de la conservación de cargas eléctricas y la conservación de átomos para cada semiecuación. Si no se cumplen, es necesario revisar la operación **porque al realizar correctamente los pasos indicados, en 4) las leyes de conservación se cumplen siempre** (autoevaluación)**.**

5) los iones **H+ (ac) y OH-** (ac) pueden no intervenir en las semiecuaciones, por ejemplo **a,** pueden oxidarse o reducirse, ejemplos **b , g , i , l**. El agua (l) puede no intervenir, por ejemplo, **a , j , k**.

6) hay casos en que átomos del mismo EQ se oxidan y otros se reducen, ejemplo **h.**

Se obtiene una **ecuación química iónica neta** al sumar dos semiecuaciones *cancelando al sumar los electrones ganados o perdidos en cada semiecuación.*

Se obtiene una**ecuación química iónica total** agregando los iones (ac) que no cambian sus EdeO: *iones espectadores.*

Se obtiene una **ecuación química completa** indicando las sustancias del fenQC redox.

***8 . 3 . Potencial de una semipila (Nernst). Equilibrio químico redox.***

En los fenQC redox anteriores hay movimiento de electrones, luego hay **energía eléctrica: capacidad de realizar un trabajo eléctrico.**

Aplicando el segundo principio de la termodinámica (Ver 9.5), se relaciona el potencial eléctrico **E** con la variación de energía libre **∆G** del fenQC redox.

**A presión P y temperatura T constantes:** **∆G = - n . F . E**

**- ∆G:** variación de energía libre **G** entre un *estado final (EF) y un estado inicial (EI) de la ecuación química usada* (si no se explicita, es la ecuación química mínima).

La energia libre **G** *es una propiedad de estado extensiva (9.5.1).*

**- n:** cantidad de moles de electrones que intervienen en la ecuación química usada.

**- F:** constante de Faraday, cantidad de electricidad de 1 mol de electrones (Ver 8.4):

 **F ≈ 96500 C / mol e- = NA . qe-**

**- E:** potencial eléctrico (Voltios **V)** del fenQC redox, **E [V]** *es una propiedad intensiva.*

El potencial eléctrico **E** puede ser de una semiecuación de oxidación o de reducción (o de una ecuación química redox).

Para una semiecuación química reversible de oxidación:

**a** **Est.Red. ( )**  ↔  **b Est.Ox. ( ) + n NA e- Kox**

La constante de equilibrio químico **Kox** depende de la estequiometria y de la T, para la ecuación química anterior:

 **Kox = [Est.Ox. ( )]b / [Est.Red. ( )]a** [ ] son **Meq (SId)** de (ac) y (g) sin unidades (Ver 6.3)

*Los fenómenos químicos clásicos fenQC redox son reversibles*, luego el fenQC anterior se puede expresar con una semiecuación de reducción:

 **b Est.Ox. ( ) + n NA e- ↔ a Est.Red. ( )**

La **Kred** es la inversa de **Kox:** **Kred = 1 / Kox**

La relación **[Est.Ox ( )]b / [Est.Red ( )]a** es constante para cada T y ecuación química.

Se reitera que **Meq** es intensiva pero el valor de **K** depende de la estequiometria.

**La energía de un fenQC redox** capaz de realizar un trabajo se mide con el potencial eléctrico **E**: **fuerza electromotriz E** (fem: 8.1). La **fem E** es una diferencia de potencial (ddp) sin intensidad de corriente **(I = 0)**.

Se señala que la **fem E** se mide con baja desconfianza o incertidumbre (potenciómetros).

**Para cualquier estado inicial EI:**

\* si los valores **[Est.Ox ( )]b / [Est.Red ( )]a = Kc,** *no hay fenQC.*

\* si **[Est.Ox (ac)]b / [Est.Red (ac)]a ≠ Kc,** *no hay equilibrio químico y el sistema* **R ↔ P** *puede reaccionar en cualquier sentido hasta obtener el valor de* **K.**

La **Kox** mide la tendencia del Est.Red ( ) a pasar a Est.Ox ( ), el potencial eléctrico está directamente relacionado con **Kox** (Ver 8.3.3), **se llama potencial de oxidación Eox y se mide en Voltios,** **es intensivo*,***depende de la temperatura**T**y las**M****(SId)**intensivas de los iones (ac) y (g).Luego se deben elegir arbitrariamente condiciones para determinar el valor de **K** y de **E*,*** *se adoptan* **condiciones estandar CE:**

**CE: t = 25 oC; P = 101,325 kPa = 1 atm; a (SNoId) = 1**

El potencial E en **CE** para el sistema se representa **Eo,** es un**E** *convencional y arbitrario,* **CE no está en equilibrio químico, luego el valor Eo no es cero**(Ver 8.3.1).

Un ejemplo es el fenQC: **Zn0 (s) ↔ Zn2+ (ac) + 2 NA e-**

Si un trozo de **Zn (s)** se sumerge en una disolución de **Zn2+ (ac)**, se establece un equilibrio químico reversible redox con un valor de **K** (a P y T ctes.) que depende de la semiecuación química, de **M** y de la **T**.

Para la semiecuación de oxidación anterior, la **constante de equilibrio químico K es:**

 **Kox = [Zn2+ (ac)] / [Zn (s)]**

Se reitera que si se supone SId, **a = [Zn2+ (ac)] = Meq [**M Zn (s) = 1].

La semiecuación anterior es para **1 mol de átomos de Zn (s), intervienen 2 NA e- por cada mol de átomos** (la expresión **Zn ↔ Zn2+ + 2 e-** *es para* **1 átomo de Zn**)*.*

La tendencia del **Zn (s)** a pasar a la (ac) como catión **Zn2+ (ac)** perdiendo electrones (oxidación) está indicada por el valor de **Kox.** *El fenQC es reversible* y el **[Zn2+ (ac)]** puede reducirse a **Zn (s): Kred = 1 / Kox.**

**No se debe omitir** quelas reacciones de oxidación o reducción no se pueden producir aisladas, siempre se producen ambas simultáneamente: un sistema se oxida y otro se reduce. Cada semirreacción química reversible con transferencia de electrones forma o constituye la**mitad de una pila química o galvánica,** se puede llamar semipila, semielemento, electrodo o polo. *Una pila química, voltaica o galvánica es un sistema formado por dos semipilas, dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción,* es un dispositivo confeccionado o construido para que la transferencia de electrones entre las dos semirreacciones se produzca por el exterior del sistema (circuito eléctrico) (Ver 8.3.4).

En 1900, W.Nernst (1864 - 1941) enunció la ley para calcular el potencial **E** de una semipila, deducida del 2do. principio de la Termodinámica (Ver 9.5): **∆G = - nFE**.

**La ecuación de Nernst** es la ley fisicoquímica que expresa la relación entre **E, n y M.**

Para la semiecuación: **a** **Est.Red. ( ) ↔ b Est.Ox. ( ) + n NA e- :**

**Eox = Eoox - (RT / nF) ln [Est.Ox. ( )]b / [Est.Red. ( )]a (a = M** para SId**)**

**Para SId,** las actividades **a** son las **M (ac) y (g) sin unidades,** *los (s) y (l)*, *las actividades***a = M = 1; Eox.** potencial de la semipila **(V)** a 25 oC, 1 atm, pero **M ≠ 1**; **Eo** potencial en CE de lasemipila; **R** constante universal de los GId; **T** en K (298,15 K); **n** número de moles de electrones **(NA e-)** en la semiecuación usada, **F** es un Faraday (Ver 8.4).

El potencial (fem) **E** *es una propiedad intensiva*, no depende de la semiecuación química usada. La relación **[Est.Ox ( )]b / [Est.Red ( )]a = K** depende de la semiecuación química usada. En CE, **(RT/F)** es un valor constante:

 **RT/F** **≈ 8,31 J.mol-1.K-1 . 298,15 K / 96500 C.mol-1 ≈ 0,026 V.**

**No se debe omitir** que para un múltiplo de la semiecuación química usada, *varían la cantidad de moles de electrones* **n** *y los coeficientes estequiométricos***,** *pero la relación entre las* **M***no varía.*

Con la ley de Nernst se obtiene el **E** de la semipila a 298,15 K en condiciones de **M (ac) o (g-v) no M = 1**, **corrigeEopara M ≠ 1*,*** si las M = 1, ln 1 = 0, E = Eo.

En el equilibrio químico, no hay fenQC ni campo eléctrico, el **E = 0**, **[Est.Ox. ( )]b / [Est.Red. ( )]a = K,** luego: **Eox = 0 = Eoox - (RT/nF) ln Kox**

 **Eoox = (RT / nF) ln Kox**

Esta ecuación expresa la relación entre **E0 en CE** (298,15 K, 1 atm, a = 1) y la **K** (Ver 6.3)de una ecuación química. **No se debe omitir:**

\* para cualquier semiecuación, el **valor de Eo** (para CE) **no cambia,** tampoco cambia  **M, el potencial en CE Eo y M** *son propiedades intensivas, pero cambian los coeficientes estequiométricos, la constante de equilibrio* **K y** *el número de Faradays* **n.**

\* los valores de **Eo** de oxidación y de reducción son opuestos: **Eoox = - Eored.**

***8 . 3 . 1 . Medición del potencial en CE de una semipila Eo. Semipila patrón:***

El potencial **Eo** es el valor en voltios **V** que mide la tendencia a perder electrones (oxidación) o ganar electrones (reducción) de una semirreacción o semipila en condiciones estándar: **CE: t = 25 oC; P = 101,325 kPa = 1 atm; a (SNoId) = 1**

*Este potencial* **E** *no se puede medir en forma aislada o absoluta,* el valor del campo eléctrico (E)se mide con relación o con respecto a otra semirreacción, semipila de referencia o patrón elegida convencionalmente como origen:**Eo = 0 Volts en CE.**

La medición del potencial de una pila química **Ep**, sistema formado por dos semipilas, es una operación de baja desconfianza o incertidumbre que se realiza con dispositivos llamados **potenciómetros.**

**El potencial E° de cualquier semipila** se mide construyendo una pila química en **CE** formada por la semipila cuyo **E°** se desea medir y la semipila patrón de referencia, *el* **E°p** *medido será el* **E°** *de la semipila adoptando como origen arbitrario el* **Eo = 0** *de la semipila patrón.*

La semirreación o semipila adoptada convencionalmente como origen, patrón o de referencia es:  **H+ (ac) / H2 (g) en CE: Eo H+ (ac) / H2 (g) = 0** **V.**

La figura 8.3 muestra la semipila patrón de referencia.

**Figura 8.3: Semirreacción o semipila patrón de referencia**



 **Semiecuación: H2 (g) ↔ 2 H+ (ac) + 2NAe-**

**Pt (s)**

 **Eo H+(ac) / H2 (1 atm, 25 oC, a = H+(ac) = 1) = 0 V**

 **SId: M = 1 ; pH = 0**

**H2 (g) T = 298,15 K**

**P = 1 atm.**

**H+ (ac)**

**a = 1**

*Semiecuación química mínima:* **H2 (g) ↔ 2 H+ (ac) + 2 NA e**-

 **EoH2/H+ (pH2 (g) = 1 atm., 298,15 K, a [H+ (ac)] = 1, pH = 0) = 0 Volts**

Los potenciales en CE **Eo** de todas las semipilas se miden con referencia a la semipila patrón, midiendo el **Eop**de una pila formada por la semipila elegida y la semipila patrón de H en CE. *Se confecciona una tabla de potenciales estándar* **Eo** de distintas semiecuaciones redox, por convención se indican los *potenciales estándar de reducción* **E°red.**

En el Suplemento de Datos se encuentra una tabla de **E0red.**

Se menciona que los valores de **Eo** se pueden calcular con **∆Go = n . F . Eo** (Ver 9.5.1).

Un valor fundamental de una pila química es la **fuerza electromotriz** **fem Ep**, el valor del campo eléctrico entre los polos de la pila **E0p (V) en CE**, este valor es la diferencia entre**E0ox y E0red** que no depende del origen elegido arbitrariamente para medir **Eo**, *la diferencia entre* **E0ox y E0red** *es igual cualquiera sea el origen elegido.*

***8 . 3 . 2 . Ecuación química de una pila voltaica. Fem de una pila química Ep.***

Una pila química, galvánica o voltaica se construye con dos semipilas distintas conectadas entre si eléctricamente, entre los electrodos o polos de la pila se origina un campo eléctrico, es la fuerza electromotriz fem de la pila, se mide en Voltios V.

Si las semipilas son del tipo **sólido (s) – (ac)***,* por ejemplo **Zn (s) / Zn2+ (ac) y Cu (s) / Cu2+(ac)**, los (s) son los electrodos o polos de la pila y las (ac) se conectan eléctricamente en el interior del sistema, por ejemplo por medio de un puente salino [tubo de vidrio con algodones en los extremos lleno de **KCl (ac)**, los algodones evitan el mezclado o difusión de las (ac), *la* **KCl (ac)** *es conductora de la electricidad por los iones (ac)]*.

La fig. 8.4 muestra la pila de Daniell formada por las dos semipilas anteriores:

**Figura 8.4: pila de Daniell**

Si hay conexión o camino de electrones exterior entre los polos, hay intensidad de corriente **I** (circuito cerrado), la pila química tiene un potencial **E** o fem de la pila que se mide en **V,** entre los polos de la pila hay diferencia de potencial **ddp** : figura 8.1.

Se presenta un ejemplo general de una pila química que se construye con dos semipilas:

**Sistema I: EstRed I / EstOx I**

**Sistema II: EstRed II / EstOx II**

Se analiza un ejemplo simple, dos sistemas o semipilas (s) - (ac), *pero se destaca que los sistemas redox I y II pueden ser de cualquier tipo.* Las semiecuaciones son:

**a Est.Red I (s) ↔ b Est.Ox I (ac) + r NA e-**

**c Est.Red II (s) ↔ d Est.Ox II (ac) + s NA e-**

Las dos semireacciones son reversibles, se pueden oxidar o reducir, pero los **E0** de cada una son distintos, por lo tanto al circular corriente (circuito cerrado), *la semipila de mayor* **E0red** *se reduce y la otra semipila se oxida, o la semipila de mayor* **E0ox** *se oxida y la otra semipla se reduce.*

Se supone que **E0red II > E0red I**, luego en CE la semipila II se reduce y la semiecuación II se invierte: **d Est.Ox II (ac) + s NA e- ↔ c Est.Red II (s)**

En los fenQC se conservan los átomos y las cargas eléctricas, luego la **semiecuación I****se multiplica por x y la II por y,** *al sumar las dos semiecuaciones se cancelan o anulan los electrones,* los electrones que pierde la oxidación es igual a los que gana la reducción:

**(x .** **r) NA e- = (y . s) NA e- ; x . r = y . s = n**

**\* n** es el número de Faradays que intervienen en la ecuación química usada**,** esel **n** en la ley de Nernst (Ver 8.3).

Para obtener **una ecuación química iónica de la pila** se suman las semiecuaciones anteriores:

 **x** **[a** **Est.Red I (s) ↔ b Est.Ox I (ac) + r NA e- ]**

 **y** [**d Est.Ox II (ac) + s NA e- ↔ c Est.Red II (s) ]**

**(x.a)** **Est.Red I (s) + (y.d) Est.Ox II (ac) ↔ (x.b) Est.Ox I (ac) + (y.c) Est.Red II (s)**

**No se debe omitir** que que los Est.Ox (ac) y Est.Red (ac) son **M** (Sid) y propiedades intensivas. La ecuación química anterior es una de las **muchas ecuaciones posibles,** en las ecuaciones químicas anteriores los coeficientes estequiométricos **a, b, c, d, x, y** pueden tener otros valores pero deben cumplir las leyes de conservación de los átomos y de las cargas eléctricas. Los valores del potencial **E** y la molaridad **M** no varían con la ecuación química **(E y M son intensivas),** pero varia el valor de **K** de equilibrio químico del fenQC redox y el número **n** de Faradays.

Se indica la **Kc** de equilibrio químico para el ejemplo anterior **[SId: Meq = a; (s) = 1]**:

**Kc = [(xb) Est.Ox I (ac)]x.b / [(yd) Est.Ox II (ac)]y.d**

*El potencial de una pila química en CE,***fuerza electromotriz *(fem)* Eop,** se calcula sumando algebraicamente el potencial **Eoox** del sistema que se oxida + potencial **Eored** del sistema que se reduce: **Eop = Eoox + Eored**

**No se debe omitir** que en la suma algebraica anterior **Eoox y Eored** tienen los signos que se obtienen de la tabla de potenciales de **Eored.** Se reitera que **Eoox = - Eored.**

*Se señala* que si el **Ep** calculado de una ecuación redox debe ser positivo **Ep > 0**, sino se deben revisar los cálculos.

El potencial de la pila **Ep** a 25 oC (T = 298,15 K), P = 1atm, **M ≠ 1**, se calcula con la ley de Nernst (Ver 8.3). Para el ejemplo anterior:

 **Ep = Eop - (RT/nF) ln [ (xb)Est.Ox I (ac)]x.b / [(yd) Est.Ox II (ac)]y.d**

El significado de **Ep** es el mismo que para el **E** de una semipila, es la **fem de la pila** (ddp sin flujo de electrones: I = 0).

En la ecuación anterior la expresión **[Est.Ox I (ac)]x.b / [Est.Ox II (ac)]y.d** es la relación entre las **M** (SId sin unidades) de un estado inicial **EI cualquiera** que se indica con **Q** (cociente de reacción: 6.3): **Q = [(xb) Est.Ox I (ac)]x.b / [(yd) Est.Ox II (ac)]y.d**

Análogamente que para una semipila, si **Q = Kc** (para una ecuación química de la pila), hay equilibrio químico, las **M son Meq,** en la pila no hay fenQC y **Ep = 0**:

**Ep = Eop - (RT / nF) ln Kc**  **= 0**

**Eop = (RT / nF) ln Kc**

Teóricamente el **Ep** positivo no significa que al cerrar el circuito la corriente circula y se produce la reacción redox espontáneamente, *el signo de indica el* **sentido posible** *de la reacción reversible* pero no que produce espontáneamente (∆G: 9.5.1), pero, en general, **los fenQC redox son espontáneos y al cerrar el circuito circula corriente.**

Se indican los pasos para calcular el potencial **Ep** de una pila química:

***\****se debe elegir una ecuación química de la pila.

\* calcular el **Eop** con la tabla de **Eored.**

\* calcular *para la ecuación química* *usada* el valor de **Q para el EI** con las **M** (SId sin unidades) de las (ac) y (g-v) [(s), (l) = 1] y el número de Faradays **n.**

La ecuación es: **Ep = Eop - (0,059 / n) log Q**

El valor **0,059** se obtiene: **R = 8,31 joule mol-1 K-1, T 298,15 K, F = 96500 C mol-1** y pasar de **ln a log.**

La ecuación anterior *corrige el valor* **Eop** *a 25 oC*., se obtiene Ep cuando las **M ≠ 1.**

Si **M = 1** (CE), Q = 1 y log Q = 0, luego **Ep = Eop**

La figura 8.5. es un *esquema convencional de una pila química* que muestra una forma de indicar características y terminología de una pila voltaica o galvánica.

**Figura 8.5: esquema de una pila y convenciones**

La siguiente es la **representación simbólica de una pila química:**

**Est.Red I ( ) / Est.Ox I ( ) // Est.Ox II ( ) / Est.Red II ( )**

La representación simbólica indica que el *sistema I se oxida y el sistema II se reduce* y muestra los Est.Ox y Est.Red de ambas reacciones redox. Tiene todos los datos para expresar las dos semirreacciones de oxidación y de reducción.

Una pila química se puede indicar:

\* con las semirreacciones químicas.

\* con la reacción química cualitativa.

\* con la representación simbólica.

Con cualquier representación anterior de una pila química, es posible obtener las dos semirreacciones y con los valores de **Eored** de cada una se determina cual se reduce y cual se oxida: **la de mayor Eo red se reduce** *(y la de mayor* **Eoox** *se oxida).*

Si se usa la representación simbólica, ya está indicada la semirreaccion de oxidación y de reducción.

***8 . 3 . 3 . Potencial estándar Eop de una pila y equilibrio químico.***

**Una pila en condiciones estandar CE no está en equilibrio químico,** el valor del campo eléctrico o potencial de la pila química entre los polos es **Eop V**. Se señala que los datos de la tabla de **Eop son de SNoId, se obtiene la K (no Kc)**.

Si el valor de **Q = K** *(para una ecuación química)*, la pila está en equilibrio químico redox, las **a = aeq**, y el valor del campo eléctrico o potencial de la pila **Ep = 0 V:**

**Ep = 0 =** **Eop - (RT / nF) ln K**

**Eop = (RT / nF) ln K**

Lo anterior relaciona un valor experimental confiable **(Eop)** con la **K** de una ecuación química redox. **No se debe omitir** que **Eop** es intensiva **y K** es extensiva.

Con el valor de **Eop** se puede calcular la **K** de equilibrio químico a 298,15 K para la ecuación química redox usada con **n** moles de electrones:

**Eop = (0,059 / n) log K**

Luego: **log K = 16,92 . n . Eop**

Para distintas ecuaciones químicas, **K y n** cambian pero la relación **log K / n** es constante

Se señala que para los valores de **Eop** de las pilas químicas comunes **(1 a 3 V)** y **n** = 1, el valor de las **K** es muy elevado. Por ejemplo, para **n = 1 y Eop = 1**, **K = 1016,92**

*Los fenQC redox son un ejemplo de reacciones “irreversibles” másicamente*, por ejemplo para la pila de Daniell (Ver 8.3.2): **Oxidación: Zn (s) ↔ Zn2+ (ac) + 2 NA e-**

 **Reducción: Cu2+ (ac) + 2 NA e- ↔ Cu (s)**

Una ecuación química es: **Zn (s) + Cu2+ (ac) ↔ Zn2+ (ac) + Cu (s)**

Para esta ecuación, la **K es >>>>>, R** → **P** **es “irreversible”**, la cantidad de un R en el equilibrio es muy pequeña, no es posible medir experimentalmente las masas de uno (o más) **R** en el equilibrio *pero se pueden calcular.* Si escribimos **R**  → **P** a la inversa, la reacción química prácticamente no ocurre. Lo anterior se puede realizar experimentalmente: si agregamos a **Cu2+ (ac)** un trozo de **Zn (s),** este se *“disuelve”***,** si agregamos a **Zn2+ (ac)** un trozo de **Cu (s),** *no hay fenómeno químico detectable.*

***8 . 3 . 4 . Historia y ejemplos de pilas químicas.***

Los conocimientos de los fenómenos eléctricos y magnéticos son muy antiguos: electricidad y magnetismo (Ver 1.2.1).

Durante el siglo XVIII la fuente de energía eléctrica para las experiencias era la botella de Leyden (un capacitor).

La primera fuente de energía eléctrica fue la pila de A.Volta (1745 – 1827), en 1800 construyó un dispositivo constituido por discos de 3 cm de diámetro de **Zn (s) y Cu (s)** intercalados con cartón humedecidos con **NaCl (ac)** **apilados verticalmente en un soporte**, *los tres discos formaban una pila*, la energía eléctrica se originó por reacciones químicas (Ver 8.2), **el dispositivo se llamó “pila química o voltaica”**.

La pila voltaica hizo posible a M.Faraday (1791-1867) realizar muchos trabajos experimentales y descubrimientos, por ejemplo, fenómenos electroquímicos (Ver 8.4), electromagnéticos.

En 1836 se inventa la pila de Daniell: figura 8.4.

Un dispositivo importante para el desarrollo tecnológico fue el desarrollo de la batería o **acumulador de Pb** (G.Plante: 1859), es una pila química que se construye, se carga y “acumula energía”, se usa como fuente de energía eléctrica, se recarga y así sucesivamente, teóricamente nunca se agota. Un inconveniente de la batería de Pb es que contiene un líquido muy corrosivo: “ácido sulfúrico” H2SO4.

En 1866 se inventa la “pila seca” que no contiene un líquido sino una pasta húmeda.

Durante el siglo XX el desarrollo tecnológico de las pilas químicas hay sido fundamental (y continúa aceleradamente), hay varios tipos de pilas químicas con distintas características y aplicaciones. El desarrollo y aplicaciones de la microelectrónica no sería posible sin sus fuentes de energía, las pilas químicas recargables.

Todos los fenómenos químicos redox son reversibles (Ver 8.2) luego las pilas se pueden recargar, pero según la construcción y reacciones químicas durante el funcionamiento, algunas pilas químicas no son recargables, se agotan y se tienen que desechar después de agotadas. Se han desarrollado distintos tipos de pilas recargables.

Se indican algunos ejemplos de pilas químicas, las no recargables se agotan y se desechan, las recargables se usan y se recargan, pero después de varias recargas también se agotan y se desechan.

\* no recargables: pila seca: **Zn – MnO2 (NH4Cl) 1,5 V**

 pila seca alcalina: **Zn – MnO2 (KOH) 1,5 V**

 pila botón: **Li – Ag2O 1,55 V**

\* Recargables: acumulador de Pb: **Pb - H2SO4 (ac) 2 V**

 **Ni – Cd 1,2 V**

 **Li – polímero 3,7 V**

  **Ni – Fe 1,2 V**

Hay más tipos de pilas para, por ejemplo, vuelos espaciales, celulares, marcapasos.

*Se destaca que en las pilas químicas el* **Ep (fem)** *depende de las 2 semipilas, este valor depende de los constituyentes de la pila* (también la T pero no es relevante)*.*

Las pilas agotadas son un serio problema ambiental porque contienen muchas sustancias contaminantes, se ha desarrollado un proyecto: confinarlas en hormigón (Proyecto PH).

**No se debe omitir** *la importancia de usar* **pilas recargables** *que son convenientes económica y ecológicamente.*

***8 . 4 . Electrólisis: ley de Faraday.***

*En una pila química o galvánica*, la **causa** del potencial eléctricoes el fenQC redox (energía química) y el **efecto**, el campo eléctrico (fem **E**) sin circulación o flujo de electrones, sin intensidad **I = 0** (Ver 8.3).

**En la electrólisis, la causa** es la energía eléctrica **(fem) y el efecto los fenQC redox** *por movimiento o flujo de electrones* **(I)** por una diferencia de potencial **ddp.**

El sistema tiene un camino cerrado de cargas eléctricas móviles (circuito eléctrico) formado por conductores eléctricos sólidos (s) y conductores eléctricos líquidos (l), en general iones (ac) (figura 8.2).

**En la electrólisis se producen reacciones redox cuando circula corriente eléctrica (I ≠ 0) por un una cuba electrolítica que contiene, en general, iones.**

En los sólidos (s), las cargas eléctricas móviles son electrones, en los líquidos (l), las cargas móviles son iones positivos y negativos.

Se llama **cuba electrolítica** a un recipiente que contiene un sistema (l) conductor de la electricidad, en general, el sistema (l) contiene iones (ac) **(+) o (-)**, y dos cuerpos (s) conductores (polos **(+) o (-)**: **electrodos**) que permiten la conexión eléctrica con el exterior: figura 8.2. Al pasar electrones (flujo de electrones con I) por la (ac), se producen fenQC redox en ambos electrodos. Se señala que son sistemas de corriente continua.

El flujo de electrones **I [A] = q [C] / t [s]** depende del potencial **Ep** y de la resistencia eléctrica **Rtotal** del circuito (Ver 8.1).

**No se debe omitir** que se aplican los conceptos químicos de las reacciones redox, ecuación química reversible, **K** de equilibrio químico, potenciales **E** para las reacciones químicas redox que se producen en la electrólisis.

La figura 8.2. muestra cubas electrolíticas en serie (una a continuación de la otra), cuando circulan electrones I ≠ 0, se producen fenQC redox en los electrodos **(electrólisis),** por ejemplo, formación de sólidos (s) metálicos y/o de gases en los electrodos.

**No se debe omitir** que los cuerpos que aparecen o desaparecen por separado o simultáneamente en los electrodos dependen, por ejemplo, de la concentración de los iones (ac), material de los electrodos, pH, ddp, densidad de corriente (I / Area), potenciales Ered y Eox, si el cuerpo que desaparece o se forma es sólido (s) o gas (g).

En general, **los fenQC electrolíticos (con I ≠ 0)** es un tema complejo.

Entre 1830 y 1834 M.Faraday (1791–1867) realizó muchas experiencias y descubrimientos, por ejemplo, la inducción electromagnética,**la ley fundamental de la electrólisis:** la masa (cantidad de materia) que se forma o desaparece de una sustancia durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad **(q)** que circula por el circuito:  **m = k . q**

 **- m** masa [g] de una sustancia.

 **- k** constante de proporcionalidad para cada ión [**g del ión / coulomb C**]

 **-** **q** la cantidad de electricidad [**C**].

La masa de cada sustancia que interviene *durante* la electrólisis, con el paso de *una cantidad de electricidad* **(q),** es directamente proporcional a la **masa equivalente electroquímica g MEqEQ [g]: es la masa en g** de cualquier ión (simple o compuesto) que tiene un mol de cargas eléctricas, o sea el número de Avogadro **NA** de cargas eléctricas.

Para un ión con **n** cargas eléctricas: **MEqEQ g = masa molar del ión [g] / n**

**No se debe omitir** *que el concepto de* **masas equivalentes** *se refieren a masas de distintas especies que equivalen en* **determinados fenQC**:

\* las masas equivalentes químicas o de combinación (ley de las proporciones recíprocas de Richter): **MEqQ g**

\* las masas equivalentes ácido-base de Arrehnius: **MEqArr g**.

\* las masas equivalentes redox: **MEqRedox g.**

\* las masas equivalentes electroquímicas: **MEqEQ g**.

**Todas las masas equivalentes están referidas a 1 mol (NA):**

**\*** las de combinación a 1 mol de valencias.

\* las de Arr a 1 mol de H u OH.

\*las redox al intercambio de 1 mol de electrones en un fenQC redox.

**\*** las electroquímicas a 1 mol de cargas eléctricas.

Los estudios científicos (cuantitativos) de la electrólisis determinaron que para aparezca o desaparezca una **MEqEQ [g]** de una sustancia debe circular una cantidad de electricidad **q ≈ 96500 C (A.s): F = *constante de Faraday:***

**96500 C = 1 mol de e- = NA e- = qe- . NA  = 1 Faraday**

La figura 8.6 muestra un sistema con 5 cubas electrolíticas en serie, los fenQC simples posibles en cada cuba con electrodos inertes y las MEqEQ g de distintos iones.

**No se debe omitir** que, según las condiciones, se reitera que se pueden producir distintos fenQC separados o simultáneos (Ver 8.4.2).

**Figura 8.6: ley de Faraday**

Se indica el cálculo de la constante de proporcionalidad **k**de la ley de Faraday***.***

La **k** *es la masa en g del ión que reacciona por cada coulomb C****,*** la **MEqEQ g**tiene un mol de cargas eléctricas**[g / mol de cargas]**MEqEQ g es la masa molar del ión **MM g /** *cantidad de cargas eléctricas***n [MM g / n]*,*****el Faraday** *es***[96500 C / mol e-]***, luego:*

**k = (MM ión g / mol) / n . (96500 C / mol) = g / C**

***8 . 4 . 1 . Modelo de ionización (Arrhenius).***

En el estudio del mecanismo de la electrólisis se aplican conocimientos del tema disoluciones (Ver 5.3). Algunas propiedades de las disoluciones acuosas (ac) diluídas (SId) dependen del número de partículas de soluto en la (ac): *propiedades coligativas,* por ejemplo, el aumento del punto de ebullición normal PEN del agua (l) (ascenso ebulloscópico) o disminución del punto de solidificación PS del agua (l) (descenso crioscópico) (Ver 5.5).

Al medir el punto de solidificación **PS** de disoluciones (ac) con solutos de distintas sustancias se observó que en algunos casos la ley de descenso crioscópico para SId se cumplía aceptablemente [disoluciones diluídas (ac) de sustancias orgánicas, (ac) algunas sales] mientras que en otras sustancias (ac), por ejemplo, “ácidos y bases fuertes” de Arrhenius (Ver 6.5) y otras sales, *las discrepancias en el descenso del PS eran muy apreciables.*

Por ejemplo, si disolvemos un mol de “moléculas” de **NaCl (s) (≈ 58,5 g)** en 1000 gramos de agua **[NaCl (ac) = 1 molal** (Ver 5.4)**]**, el descenso del PS **(ΔTs)** es **3,36 oC.**, *si fuera el SId, según la ley de Raoult, el* **ΔTs** *debería ser* **1,86 oC.**

Estos resultados de discrepancias en el descenso del PS se observó en otros casos

En 1887, S.Arrhenius (1859 -1927) analizando estos resultados, relacionándolos con los fenómenos de electrólisis, por ejemplo, las disoluciones que no cumplen con ΔTs son conductoras de la electricidad, *propuso la* **hipótesis o modelo de ionización:***algunos “ácidos o bases fuertes” de Arr y sales se disocian****,* se forman partículas con cargas eléctricas, iones (ac)***(Ver 5.3).*

**No se debe omitir** *que por definición las moléculas (o sustancias no moleculares) son eléctricamente neutras,* y se pueden separar por descomposición o disociación:

\* *si se descomponen*, significa que se separan en los EQ que la forman o en otras sustancias.

\* *si se disocian,* se separan y se forman iones con cargas eléctricas opuestas: el ión positivo (que se llama *catión*) y el ión negativo (*anión*), partículas con cargas eléctricas opuestas, la suma de cargas eléctricas es nula.

Se señala que todas las descomposiciones o disociaciones son químicamente reversibles.

**Se describe el caso de las (ac)**, sistemas dispersos en los cuales un cuerpo se disuelve (soluto) en agua (l) (disolvente) (Ver 5.2).

En algunos casos, el soluto se disocia y forman **iones (ac)** *positivos o negativos que justifican ambos fenómenos:* **la conductividad eléctrica de la (ac) por las cargas eléctricas de los iones y el mayor descenso del PS por aumento del número de partículas en la (ac)*.*** Este fenómeno se llama**disociación iónica o ionización,**  intervienen las UA (Ver 3.3) y el disolvente agua (l).

Un caso simple es cuando el soluto es un (s) iónico (UA electrovalente: Ver 5.3; 6.4).

Otro ejemplo son las sustancias ternarias **hidratos de óxidos EOH** (molecular o no), formadas por átomos de un EQ, O y H.

 **I II**

 **EQ O H**

Entre EQ - O hay una UA, entre O - H otra UA, cada UA tiene una polaridad eléctrica que se puede evaluar con el modelo de electronegatividad de Pauling (Ver 3.4.2).

Con un análisis simple y **no riguroso** se puede predecir si la disociación en (ac) es en **I o II**, se supone que depende de la *electronegatividad relativa del átomo* **E** *con el* **H***.*

*\* si EQ tiene electronegatividad mayor que H*, la disociación es por **II**, la UA EQ - O queda con electrones (ión EO -), se separa la UA O - H, el H queda sin electrón: **ión H+ (ac)**.

*\* si EQ tiene menor electronegatividad que H*, la disociación es por **I**, los electrones quedan en la UA O – H, **ión oxhidrilo OH- (ac),** el EQ queda con menos electrones (ión +).

En el primer caso, se forma el **ión H+ (ac)** (ácidos de Arr: 6.5), en el segundo caso, se forma el **ión oxhidrilo OH- (ac)** (bases de Arr: 6.5).

**No se debe omitir**que la clasificación de sustancias en ácido o base *es incorrecta* porque las sustancias no son ni ácido ni base sino que tienen comportamientos ácido o básico en un fenQC según un modelo. En el caso que una sustancia tenga ambos comportamientos se llaman anfóteros de … (según un modelo: 6.5).

*Un ejemplo muy importante de sustancia binaria triatómica es el* **HOH****(agua H2O)**: tiene un equilibrio químico iónico, forma **H+ (ac) y OH- (ac)** (Ver 6.4.1).En este caso, el agua es un ***anfótero de Arr:* H2O (l) ↔ H+ (ac) + OH- (ac) Kw = 10-14**

No se debe omitir:

*\* si el sistema es molecular, no está formado por iones* pero cuando se disuelve en (ac) se forman iones [ejemplo **HCl (g)**: 5.3], este caso se llama ***ionización.***

*\* si no es molecular y ya está formado por iones*, cuando se disuelve se separan los iones (ac) que ya existen [ejemplo **Na+Cl- (s)**: 5.3], este caso se llama ***disociación iónica****.*

En ambos casos se forman **iones (ac).**

**En el caso NaCl (ac),** interviene la interacción soluto - disolvente, el **NaCl** es un sólido iónico, formado por iones (Ver 3.8; 4.8.3) que se puede representar **Na+Cl- (s):** ion **Na+** (Na que perdió un e-), ión **Cl-** (Cl que gano un e-) (Ver UA electrovalente 3.4.2).

El agua **(H2O)** es una molécula polar (3.7.1), las cargas eléctricas no están distribuidas uniformemente, en el sistema **Na+Cl- (s) – agua (l)**, las cargas eléctricas de distinto signo se atraen, el “polo” positivo de la molécula de agua interacciona con el ión **Cl-** y el negativo con el **Na+** del sólido iónico, alrededor de cada ión se agrupan algunas moléculas de agua (l), la interacción electrostática entre los iones **Na+ y Cl- en el (s)** se debilita, el movimiento de las moléculas del líquido (movimiento browniano) separa los iones, en este caso los iones quedan con moléculas de agua alrededor, o sea hidratados: los iones hidratados se pueden representar **Cl\* (ac) (el Cl- hidratado)** y **Nax (ac) (el Na+ hidratado)**.

La figura 8.7. muestra una porción de sólido **Na+Cl-** (cristal cúbico centrado en las caras: 4.9.4) ), moléculas polares de agua, e iones hidratados.

**Figura 8.7: disolución de un sólido iónico en agua líquida**

**B.Nekrasov, Química General, Ed. MIR, 1975**





**Se destaca** que en la figura 8.7. *es incorrecto el término* **”molécula iónica”,** la molécula, por definición, es eléctricamente neutra.

**El caso del HCl (g)** es otro fenómeno: interaccionan una molécula polar (no iónica) y otra molécula polar (por ejemplo, agua) y ésta causa la formación de iones que se pueden llamar **iones inducidos. Se destaca que la interacción ión - agua (l) no es simple,** en el caso más simple es, por ejemplo, suponer para el ión **Na+ (ac) - H2O (l)** que la *unión es electrostática*, en otros casos, por ejemplo, iones de **EQ d (de transición) - H2O (l)**, *la unión es química*, se forman sustancias inorgánicas llamadas **compuestos complejos** (Ver 3.5)que en caso del agua, se llaman **acuocomplejos.**

Los modelos de UA para los compuestos complejos se describen en 3.5.1.

***8 . 4 . 2 . Fenómenos químicos clásicos en la electrólisis.***

Se aplica en la electrólisis la hipótesis o modelo de ionización (Ver 8.4.1) el cual permite justificar la conductividad eléctrica de las (ac), los *fenQC que se producen en una (ac)***durante** *el pasaje de flujo de electrones (I)* y los valores de **∆Ts***.*

Las disoluciones acuosas (ac) conductoras de la electricidad se llaman **electrolitos** (el modelo de ionización se llama “Teoría de la disociación electrolítica”).

*El flujo de electrones a través de un sistema que contiene iones (ac) produce fenómenos químicos clásicos fenQC en los electrodos*, pero **no se debe omitir que** **los fenQC son complejos**, dependen, por ejemplo de:

\* los iones presentes en la disolución, **concentración, pH, T.**

\* el material de los electrodos, puede intervenir en las reacciones químicas, si no intervienen son **electrodos inertes o inactivos.**

**\*** de las magnitudes eléctricas **(ddp, I, densidad de I, etc.)**.

\* de los potenciales **E** de **todas las semirreacciones** posibles de oxidación y de reducción

**\*** los posibles fenQC entre los productos de la electrólisis y el agua (l).

\* las **sobretensiones** de formación de cuerpos en los electrodos.

Faraday llamó **cátodo** al electrodo conectado al polo negativo de la pila, **ánodo** al positivo. Los iones que son *atraídos por el cátodo se llaman* **cationes**, *los atraídos por el ánodo* **aniones**, luego los **cationes son iones positivos** y los **aniones son negativos.**

En los electrodos se producen fenQC redox:

\* en el cátodo, se *ganan electrones:* **reducción.**

**\*** en el ánodo, se *pierden electrones:* **oxidación.**

*El flujo de electrones es la***causa,** *los fenQC redox los* **efectos: electrólisis.**

La figura 8.8. muestra un dispositivo para la descomposición del agua (l).

**Figura 8.8: culombímetro de mezcla detonante**

Se debe realizar la electrólisis en el culombímetro de la figura 8.8. con disolución acuosa (ac) **NaOH 3 %** y electrodos de **acero inoxidable (inactivos).**

Se indican los fenQC posibles en ejemplos de electrólisis con electrodos inertes:

**\*** cloruro de sodio **NaCl (ac) : Cl- (ac) y Na+ (ac)**

**\*** hidróxido desodio **NaOH (ac): Na+ (ac) y OH- (ac)**

\* agua (l): **H2O (l)**

**Semiecuaciones catódicas (reducción):**

 **2 H2O (l) + 2 NA e-**  ↔ **2 OH- (ac) + H2 (g)**

 **Na+ (ac) + NA e-**  ↔  **Na (s)**

  **2 H+ (ac) + 2 NA e-**  ↔  **H2 (g)**

**Semiecuaciones anódicas (oxidación):**

 **2 Cl- (ac)** ↔ **Cl2 (g) + 2 NA e-**

 **4 OH- (ac)** ↔ **O2 (g) + 2 H2O (l) + 4 NA e-**

 **2 H2O (l)** ↔ **O2 (g) + 2 H+ (ac) + 4 NA e-**

En cada caso, los fenQC que se producen en los electrodos dependen de distintas variables que se indicaron anteriormente, luego, en general, el análisis es complejo.

Si en la cuba electrolítica hay solo agua (l), con **ddp** comunes (< 12 V) no hay **I** y ni fenQC. Se agrega **NaCl (s),** se forma **NaCl (ac)** y con ddp común, **I ≠ 0.**

Todas las reacciones posibles son:

\* en el cátodo (reducción): **2 H2O (l) + 2 NA e-**  ↔ **2 OH- (ac) + H2 (g) Eo = - 0,83 V**

 **Na+ (ac) + NA e-**  ↔  **Na (s) Eo = - 2,71 V**

 **2 H+ (ac) + 2 NA e-**  ↔  **H2 (g) Eo = 0,0 V**

\* en el ánodo (oxidación): **2 Cl- (ac)** ↔ **Cl2 (g) + 2 NA e- Eo = - 1,36 V**

 **4 OH- (ac)** ↔ **O2 (g) + 2 H2O (l) + 4 NA e- Eo = - 0,40 V**

 **2 H2O (l)** ↔ **O2 (g) + 2 H+ (ac) + 4 NA e- Eo = - 1,23 V**

Según los **Eo**, en el cátodo debería aparecer **H2 (g)** (mayor **Eored**) y en el ánodo **O2 (g)** (mayor **Eoox**), pero se forma **Cl2 (g)**, la causa es que el sobrepotencial de formación de **O2 (g)** es muy elevado.

En el cátodo (reducción) se forma **H2 (g),** pero es porque el **Na+ (ac)** se reduce en el cátodo, forma **Na (s)** y descompone el **H2O (l): 2 Na+ (ac) + 2 NA e-**  ↔  **2 Na (s)**

 **2 Na (s) + 2 H2O (l)** **↔ 2** **Na+ (ac) + 2 OH- (ac) + H2 (g)**

En el ánodo (oxidación) se forma **Cl2 (g):**  **2 Cl- (ac)** ↔ **Cl2 (g) + 2 NA e-**

Una ecuación química para cada ejemplo se obtiene sumando las dos semiecuaciones, pero el número de electrones se deben cancelar porque las cargas eléctricas y los átomos se conservan, al sumar las semiecuaciones los electrones se deben anular o cancelar.

Ecuación iónica neta para electrólisis de **NaCl (ac)**:

 **2 H2O (l) + 2 Cl- (ac)**  ↔ **2 OH- (ac) + H2 (g) + Cl2 (g)**

El depósito electrolítico de sólidos (s) metálicos, por ejemplo, **Cu, Zn, Ni, Cr,** sobre el cátodo constituye la **galvanoplastia**, la electrolisis también permite la separación y purificación de los iones de disolución acuosa: **afinado.**

El **galvanizado** no es electrolítico, es una capa de **Zn (s) sobre Fe (s)** que se obtiene sumergiendo **Fe (s) en Zn (l).**

***8 . 5 . Corrosión.***

La corrosión es un fenómeno químico clásico que se presenta en Condiciones Ambientales de la Tierra CAT. Se describen conceptos elementales del fenómeno de la corrosión que es muy importante por ser prácticamente inevitable y tener consecuencias técnico - económicas muy perjudiciales.

Se indican algunas causas de la corrosión y métodos para disminuir sus efectos.

Se denomina **corrosión al ataque químico** sobre cuerpos metálicos que produce la destrucción parcial o total del mismo. Es un fenómeno químico clásico fenQC, hay transformación de la naturaleza de la materia, *cambios en las cantidades de sustancias.*

Se menciona que la **erosiónes un ataque físico**, la destrucción se produce sin cambio en las sustancias, es un fenómeno físico.

***8 . 5 . 1 . Causas de la corrosión.***

Las **causas** de la corrosión son varias y distintas, pueden actuar simultáneamente y estar interrelacionadas, el fenQC es muy complejo, se produce prácticamente siempre, con mayor o menor velocidad de reacción (Cinética Química: cap. 7).

Los **efectos** son muy importantes, provoca variación o desaparición de algunas propiedades útiles de los materiales y finalmente, su destrucción.

En la corrosión se produce un fenómeno químico clásico fenQC con transferencia de electrones: fenQC redox. Deben existir zonas con distintas “concentraciones de cargas eléctricas“, se forma un campo eléctrico con una fem E, semejante a una pila química.

Por ser un fenQC redox, la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica. En general, se forma una pila química o galvánica con una semirreacción de oxidación (polo negativo) y una semirreacción de reducción (polo positivo).

Las causas de la fem que producen o causan el movimiento de electrones son muy variadas: por ejemplo, heterogeneidad superficial, impurezas, distintas sustancias y/o distintos estados de los cuerpos en contacto, estas causas son prácticamente inevitables.

**No se debe omitir** que, en general, cualquier heterogeneidad puede originar la corrosión, por ejemplo:

\* son fundamentales la presencia de humedad **H2O** y el aire **O2** del medio ambiente.

\* cualquier heterogeneidad interna o externa del material que origina tensiones.

\* la erosión (fenómeno físico) favorece la corrosión (fenQC).

\* zonas con distinta aireación.

\* bacterias que producen, por ejemplo, **H2S**.

\* corrientes vagabundas que originan fenQC redox.

Se destaca que en Condiciones Ambientales de la Tierra CAT únicamente los EQ **Cu, Bi, Ag, Hg, Au y Pt** no están oxidados (figura 8.9) porque tienen**E0ox < 0**.

Se menciona que las condiciones estándar CE no son CAT pero son aproximadas.

La Tierra es un planeta oxidado, **es positivo (+) porque perdió electrones !!!**

***8 . 5 . 2 . Corrosión del hierro metálico Fe (s).***

El porcentaje Fe en la Tierra es elevado, pero el Fe en CAT no se encuentra como cuerpo simple (“libre”), **todo el Fe en la Tierra está oxidado.** Para obtener **Fe (s)** es necesario reducir el mineral que contiene **óxido de Fe (s)**. El proceso industrial se llama **siderurgia**, la reducción del **óxido de Fe** se realiza con **C** (coque) en los altos hornos.

El fenQC artificial es: **óxido de Fe (s) → siderurgia (reducción) → Fe (s)**

El fenQC natural en CAT es: **Fe (s) → corrosión (oxidación) → óxido de Fe (s)**

La corrosión del Fe (s) es un fenómeno natural importante, del Fe(s) total que se obtiene artificialmente, el 30% se corroe, el 20% se recupera como chatarra y el 10% restante se pierde. *En el fenQC de la corrosión del Fe se aplican conceptos de pilas químicas.*

El valor del **Eoox** de la semipila **Fe (s) / Fe2+ (ac) = 0,44 V**, luego en CE en la siguiente pila química, **el Fe se oxida y el H+ (ac) se reduce:**

**Fe (s) / Fe2+ (ac) // H+ (ac) / H2 (g)**

**Fe (s) + 2 H+ (ac) ↔ Fe2+ (ac) + H2 (g) (pH < 7; K >>)**

El equilibrio químico anterior depende de la temperatura, las concentraciones (ac), la presión, pero en CAT el valor de **K es >>>>**, *el fenQC es prácticamente irreversible.*

En la figura 8.9. se muestra el “orden de actividad” para los cuerpos metálicos (s).

Se indica los EQ que se encuentran “libres” en la Tierra (CAT): **E0ox < 0**.

**Figura 8.9: orden de actividad de los cuerpos metálicos**

**Babor – Ibarz, Química General Moderna, Ed. Marín, 1979**

En la figura 8.9. es necesario aclarar el significado del término “ácido”: se refiere a un ácido de Arr o de Br (una sustancia no es ácida o básica: 6.5).

En la Tierra la corrosión se produce, en general, por el **O2 (g) del aire y el H2O (l).**

Las semiecuaciones redox son:

**Fe (s) ↔ Fe2+ (ac) + 2 NA e- Eoox = 0,44 V**

**Fe (s) ↔ Fe3+ (ac) + 3 NA e- Eoox = 0,04 V**

**O2 (g) + 2 H2O (l) + 4 NA e- ↔ 4 OH- (ac) Eored = 0,40 V**

Con exceso de aire,losproductos de la corrosión del Fe son óxidos hidratados: **Fe2O3.xH2O** (herrumbre).

La figura 8.10. muestra un remache y ecuaciones químicas de oxidación del Fe, pero se reitera que los fenQC en (ac) son muy complejos (Ver 6.6).

**Figura 8.10.**

**B.Mahan, Curso universitario de Quìmica, Ed. Addison Wesley, 1986**.

***8 . 5 . 3 . Métodos anticorrosivos.***

Los conocimientos anteriores permiten inferir que para disminuir la corrosión del Fe, esencialmente su velocidad de reacción química (capítulo 7: cinética química) es importante evitar cualquiera de las causas enumeradas en 8.5.1, principalmente el contacto con agua y aire.

Un caso interesante es el **Al (s)** que no existe libre y se obtiene artificialmente del óxido de Al por electrólisis, al oxidarse en CAT se forma una película densa de óxido de Al la cual se adhiere al cuerpo (s), lo protege superficialmente y evita que la oxidación continúe **(autoprotección).**

Algunas aleaciones metálicas tienen gran resistencia a la corrosión, por ejemplo, acero inoxidable: **Fe – C – Cr.**

Se mencionan algunas formas de evitar la corrosión o disminuir su velocidad.

**\* protección superficial:** recubrimientos para evitar el contacto con el aire y el agua depósitos electrolíticos (cromado, niquelado, zincado); cubiertas inorgánicas (esmaltado o vidriado, pinturas).

**\* galvanizado:**inmersión del **Fe (s) en Zn (l)**, el Fe (s) se cubre de una capa de Zn (s), es una protección química porque si están juntos el **Fe (s) y el Zn (s),** éste se oxida porque tiene mayor **E0ox: Fe = 0,44; Zn = 0,76 V.**

**\* protección catódica:** es usar un ánodo de sacrificio, *polo de oxidación*, una semipila que se oxide en lugar del Fe (s). Este método se usa en las cañerías de gas natural.

**\* fuente de energía externa:** se conecta el **polo (–) al Fe (s)**, este actúa como cátodo, *polo de reducción,* la oxidación se produce en al ánodo exterior.

***8 . 5 . 4 . Los fenómenos químicos clásicos redox y el flujo de electrones.***

Es importante destacar la diferencia entre las pilas químicas y la electrólisis en el sentido que en las pilas se estudia la fem sin flujo de electrones (I = 0) y el *posible* fenQC redox (∆G), mientras que la electrólisis los fenQC se producen **durante** el flujo de electrones (I ≠ 0), hay ddp y **los fenQC son complejos:** 8.4.2.

Se analizan los fenQC en una pila química (causa: fenQC) y en la electrólisis (causa: fem exterior) con el ejemplo de la pila de Daniell (figura 8.4).

Representación simbólica de la pila de Daniell: **Zn (s) / Zn2+ (ac) // Cu2+ (ac) / Cu (s)**

Se conectan en oposición la pila de Daniell y una pila exterior: figura 8.11.

**Figura 8.11.**

Si la fem E de la pila de Daniell es mayor que la fem E de la pila exterior **E Daniell ˃**

**E PilaExt**, las semiecuaciones de la pila de Daniell son (línea de puntos, fig. 8.12):

 **Zn (s) ↔ Zn2+ (ac) + 2 NA e-** (oxidación – ánodo - polo negativo)

  **Cu2+ (ac) + 2 NA e- ↔ Cu (s)**  (reducción – cátodo - polo positivo)

 **Zn (s) + Cu2+ (ac) ↔ Zn2+ (ac) + Cu (s)**

Si la fem E de la pila exterior es mayor que la pila de Daniell, **E Daniell < E PilaExt,** las semiecuaciones son las inversas de las anteriores (línea llena, fig 8.12):

\* **el Zn2+ (ac) se reduce** (cátodo - polo negativo).

\* **el Cu (s) se oxida** (ánodo - polo positivo).

La figura 8.12 muestra los valores de **E0** de la pila de Daniell y de la diferencia de potencial **ddp** cuando circulan electrones, **I ≠ 0** que depende de la resistencia R del circuito eléctrico.

**Figura 8.12.**

Línea de puntos: **E Daniell ˃ E PilaExt.** Línea llena: **E Pila Ext > E Daniell**

En la figura 8.12. se muestra que si **I = 0** (circuito abierto), el potencial normal **(CE)** de la pila de Daniell es **E0p = 1,1 V.** Si **E0p > Eext**, *actúa como pila* con I ≠ 0; si **E0p < Eext**, las reacciones redox son inversas con **I ≠ 0.**

**No se debe omitir** que durante la circulación de electrones **I ≠ 0,** los fenQC pueden ser muy complejos, dependen de varias condiciones del sistema.

***8 . 6 . Problemas de aplicación.***

Los problemas teóricos (sin cálculos numéricos) aplican conceptos desarrollados.

Los problemas numéricos son muy importantes porque para resolverlos se aplican y desarrollan conceptos y se pueden verificar o causar su comprensión.

Los problemas numéricos propuestos se resuelven con el Suplemento de Datos que contiene

leyes fisicoquímicas y datos (equivalencias, constantes, etc.) necesarios.

Se debe explicitar la ecuación química con la que se calcula **K.**

8.1) Indicar las fórmulas de estados de oxidación FEdeO de las siguientes sustancias:
**P4O10 , NH3 , CrF3 , KMnO4 , NaMnO2 , KClO5 , KS4O6 , I2 , H2SO4 , K2Cr2O7 , Cu(NO3)2 , KO2 , H2O2.**

8.2) Indicar el estado de oxidación del elemento químico indicado en cada sustancia.

a) **N en: NO , N2O3 , N2O4 , NH3 , N2H4 , NH2OH , HNO3.**

b) **C en: CO , CO2 , CH2O , CH4O , C2H6O , C3H8 , (COOH)2 . K2CO3**.

c) **S en: S8 , H2S , SO2 , SO3 , Na2SO3 , H2SO4.**

8.3) Para las siguientes reacciones redox:

**MnO4- (ac) + H2S (g) ↔ S8 (s) + Mn2+ (ac) pH < 7**

**NH3 (g) + BrO- (ac) ↔ Br2 (l) + N2H4 (l) pH > 7**

a) escribir las semirreacciones redox.

b) justificar el agente oxidante y el reductor.

c) escribir una ecuación química redox completa.

8.4) Para las siguientes reacciones redox:

**H2O2- (l) + K2Cr2O7 (ac) ↔ O2 (s) + Cr3+ (ac) pH < 7**

**Cr(OH)4- (ac) + ClO2- (ac) ↔ CrO42- (ac) + Cl- (ac) pH > 7**

a) escribir las semirreacciones redox.

b) justificar el agente oxidante y el reductor.

c) escribir una ecuación química redox completa.

8.5) Una disolución (ac) de iones **Cu2+ (ac)** tiene un **Ered = 0,296 V a 25 oC**.

a) indicar una semiecuación de oxidación.

b) calcular la **M** (SId) de **Cu2+ (ac).**

8.6) Una disolución (ac) de iones **Ni2+ (ac)** tiene una **M (Sid) = 0,030.**

a) indicar una semiecuacíón de reducción

b) calcular el **Eox** de la semipila

8.7) Una pila voltaica está formada por las siguientes semipilas:

**Cu (s) ↔ Cu+ (ac)**

**Zn (s) ↔ Zn2+ (ac)**

a) justificar una ecuación química de la pila.

b) calcular la fem de la pila **Ep** a 25 oC. si las **M** son: **Zn2+ (ac) = 0,70; Cu+ (ac) = 0,60.**

c) calcular la constante de equilibrio **K** a 25 oC. para una ecuación química.

8.8) La siguiente es la representación simbólica de una pila:

**Sn (s) / Sn2+ (ac) (0,10 M) // Fe3+ (ac) (0,20 M) / Fe (s)**

a) justificar una ecuación química de la pila.

b) calcular el **Ep** a 25 oC.

c) dibujar el esquema convencional y la terminología de la pila.

8.9) Los acumuladores de **Pb** tienen un electrodo de **Pb (s)** y otro de **PbO2 (s)** que están sumergidos en tetroxosulfato de di H **H2SO4 (ac)**. Las semirreacciones son:

**PbSO4 (s) + ↔ PbO2 (s) ; Pb (s) ↔ PbSO4 (s)**

a) justificar una ecuación química de la pila.

b) calcular el Ep a 25 oC del acumulador de Pb.

8.10) La siguiente es la representación simbólica de una pila:

**Pb (s) / Pb2+ (ac) // H+ (ac) / H2 (g)**

a) justificar una ecuación química de la pila.

b) calcular la fem de la pila **Ep** a 25 oC. si las **M** son: **Pb2+ (ac) = 0,20 ; H+ (ac) = 0,30 ;**

**presión H2 (g) = 0,60 atm.**

8.11) Una pila voltaica está formada por las siguientes semipilas:

**Sn (s) ↔ Sn2+ (ac) ; Ag (s) ↔ AgCl (s)**

a) justificar una ecuación química de la pila.

b) calcular la **Ep** a 25 oC. si la pila contiene **SnCl2 (ac) α = 1**, **M = 0,20**

c) calcular la constante de equilibrio **K** a 25 oC. para una ecuación químic

8.12) Por una cuba electrolítica que contiene **Cu2+ (ac)** circula una **I = 560 mA (cte.)** durante **4,60 horas.** Calcular:

a) el número o cantidad de electrones que pasaron.

b) una ecuación química de formación de **Cu (s).**

c) la masa de **Cu (s)** que se forma en el cátodo.

d) la masa de gas bioxígeno que se forma en el ánodo.

8.13) Una cuba electrolítica contiene **250 cm3 de AgNO3 (ac) 0,20 M (α = 1)**, pasan durante **3,40 hs**. una corriente constante de **120 mA**.

a) indicar una ecuación química de formación de **Ag (s)**.

b) calcular la masa de **Ag (s)** formada.

c) calcular el volumen **V** de gas bioxígeno obtenido en CNPT.

d) calcular la **M de Ag+ (ac)** al finalizar la electrólisis.

8.14) Una cuba electrolítica contiene **H3O+ (ac) ,** pasa durante **35,20 minutos** una corriente constante y se forman **0,460 g de gas H.**

a) indicar una ecuación química de formación de gas **H.**

a) calcular la cantidad de electrones que pasaron.

c) calcular la intensidad **I** constante.

d) calcular el **V de gas H** formado a **20 oC. y 730 mm Hg**.

e) calcular la masa de gas bioxìgeno que se obtiene con igual cantidad de e- en el doble de tiempo.

8 15) Por una disolución de **Fex+ (ac)** circula la misma cantidad de electricidad que forma **3,5870 g de Cu (s) de Cu2+ (ac)**. La masa de **Fe (s)** que se obtiene es **2,1020 g.**

a) calcular la masa equivalente electroquímica del **Fex+ (ac)**.

b) justificar la carga eléctrica del iòn **Fex+ (ac)**.

c) indicar una ecuación química de formación de **Cu (s) y Fe (s)**.

8.16) Se realiza la electrólisis de **NiCl2 (ac)** con una **I = 390 mA** (cte.). En el ánodo se forman **2,4620 g** de gas cloro, en el cátodo se obtiene **1,5260 g de Ni (s)** y gas **H**. Calcular:

a) el tiempo de la electrólisis.

b) el **V de gas H a 18 oC. y 95 000 Pa** de presión.

8.17) Por una disolución de **Cd2+ (ac)** circulan **0,0610** moles de electrones en **36,40 min**.

a) indicar una ecuación química de formación de **Cd (s)**.

b) calcular la I de corriente constante.

c) calcular el número o cantidad de e- que pasaron.

8.18) Por electrólisis de **K2SO4 (ac)** se obtienen los gases **H y bioxígeno**. Se realiza una electrólisis durante **5,90 horas** con **I = 990 mA (cte.) de 100 g de K2SO4 (ac) 4,10 %** en masa. Calcular:

a) la masa de agua que se descompone.

b) la concentración de la (ac) al finalizar la electrólisis.

c) el **V de H en CNPT.**

8.19) El antraceno **C14H10 (ac)** se transforma en antraquinona **C14H8O2 (ac)** en medio ácido

a) indicar una semiecuación química de oxidación del antraceno a antraquinona.

b) calcular la masa de antraquinona obtenida con **0,0430** moles de electrones.

8.20) Un sistema está formado por dos cubas electrolíticas en serie, una con **Zn2+ (ac)** y la otra con **Ag+ (ac)**. Por el sistema pasan **3,9300 . 1023** electrones en **240 min**. Calcular:

a) la masa total de sólidos metálicos formados.

b) la intensidad de corriente **I**.

c) la masa de gas **H** formada en el doble de tiempo con igual cantidad de electrones.

8.21) Un sistema está formado por tres cubas electrolíticas en serie que contienen **H3O+ (ac).** Por el sistema pasan **0,350 faradays** en **35,20 minutos.**

a) la masa total de gas **H** que se obtiene.

b) la intensidad de corriente **I** constante.

c) la masa de bioxígeno que se obtiene en una cuba.

8.22) Las pilas químicas de **Zn – Óxido de Ag** se usan en varios aparatos electrónicos. Las semireacciones redox en medio básico (pH > 7) son:

**Zn (s)**  ↔ **Zn2+ (ac) ; Ag2O (s) ↔ Ag (s)**

a) indicar las semirreacciones redox.

b) calcular el potencial normal **Ep0** de la pila.

c) escribir una ecuación química completa.