# **T6A - Electroquímica y Pilas**

Martin J. Klöckner - mklockner@fi.uba.ar - kloeckner.com.ar Química (63.01/83.01) - 2C2022 - FIUBA

zlectroquimica	7
Carga eléctrica	1
Electrón	
Faraday	1
Trabajo eléctrico y diferencia de potencial eléctrico	. 1
Conductores eléctricos	. 2
Conductores electrónicos	2
Conductores ionicos	3
Corriente eléctrica	3
Corriente eléctrica en electrólitos	3
Reacciones oxido-reducción	3
Estado de oxidación	. 4
Ajuste de reacciones redox (método ion-electrón)	4
Equivalente redox	4
Reacciones redox en titulaciones	4
Celdas electroquímicas	5
Electrodos	5
Tipos de electrodos	5
Electrodo de primera clase	5
Electrodo de segunda clase	5
Electrodo redox	6
Electrodo de gas	6
Electrodos inertes	6
Fuerza electromotriz (FEM)	6
Como determinar el potencial de reducción estándar en el ánodo y/o cátodo	. 6
Como determinar el potencial de reducción en condiciones no estándar	7
Ecuación de Nernst	7
Diagrama de pila	7
La energía libre	8
Electrólitos	8
Grado de ionización	8
Celdas electrolíticas	8
Electrólisis	9
Electrólisis de agua acidulada	. 10
Electrólisis de una solución acuosa de Yoduro de potasio	. 10
Determinación de las reacciones que ocurren en los electrodos	. 10
Reacción anódica	10
Reacción catódica	. 10
Leyes de Faraday de la electrólisis	1
Primera ley de Faraday	. 1
Segunda ley de Faraday	11
Ejemplo	. 11
Corrosión	. 13

Corrosión química	13
Corrosión electroquímica	13
Corrosión generalizada o uniforme	13
Corrosión localizada	13
Velocidad de corrosión	13
Corrosión del hierro	13
Bibliografía y Links útiles	14
Bibliografía y Links útiles	1

# Electroquímica

La electroquímica estudia las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y los fenómenos químicos causados por la circulación de corrientes eléctricas.

# Carga eléctrica

La carga eléctrica es una propiedad física de algunas partículas subatómicas que se manifiesta mediante fuerzas de atracción y repulsión entre ellas a través de campos electromagnéticos.

Existen dos tipos de carga eléctrica: *positiva* y *negativa*. Cuando interactúan entre si, las cargas de igual signo se *repelen* y las de signo opuesto se *atraen*.

En el SI de Unidades la unidad de carga eléctrica se denomina coulomb (C).

#### **Electrón**

El electrón es una partícula presente en los átomos de todos los elementos y tiene una masa menor en comparación a los protones y neutrones. Ademas el electrón es la partícula con menor carga conocida, por lo que cualquier carga medible es un múltiplo positivo o negativo de su valor.

La carga de un electrón está cuantizada y se ha observado que corresponde a la de un protón, que solo difiere en su signo, por razones históricas, a los electrones se les asignó el signo negativo, por lo que los protones tienen carga positiva. Según IUPAC la carga de un electrón, vale:

$$e^- = -1,602176634.10^{-19}C$$

aunque a efectos prácticos se suele abreviar a:

$$e^- \approx -1,60.10^{-19}C$$

# **Faraday**

Muchas veces se trabaja en cálculos que involucran un mol de cargas elementales (o múltiplos de este valor), por lo que resulta conveniente definir una nueva unidad. El Faraday (*tambien conocido como constante de Faraday*) que se representa con la letra mayúscula *F*, equivale a un numero de Avogadro de electrones, por lo que su carga se puede calcular mediante:

$$1F = 6,02214076.10^{23} \cdot 1,602176634.10^{-19}C \approx 96485,3399C$$

para simplificar cálculos, se suele abreviar:

# Trabajo eléctrico y diferencia de potencial eléctrico

El trabajo eléctrico, es el trabajo realizado por un campo eléctrico sobre una carga que se mueve reversiblemente por su interior.

Para calcular el trabajo que experimenta la carga hay que resolver una integral, ya que la fuerza no es constante a lo largo del desplazamiento.

$$W_{a\to b} = -\int_a^b q \cdot \vec{E} \cdot d\vec{l}$$

siendo q el valor de la carga,  $\vec{E}$  el valor del campo eléctrico y  $\vec{l}$  el desplazamiento de la carga.

El potencial eléctrico o simplemente potencial, es la energía potencial por unidad de carga. Se utiliza la V para identificarlo y según el SI la unidad para el potencial es el **Volt** que equivale a un Joule (J) por Coulomb (C):

$$1V = 1J/C$$

Se define el potencial entonces como:

$$V = \frac{U}{q_0}$$

dónde V es el potencial y U la energía potencial asociada con una pequeña carga puntual  $q_0$ .

La **diferencia de potencial**, también llamado voltaje o tensión, es el trabajo que efectúa una fuerza externa para desplazar una carga  $q_0$  lentamente entre dos puntos del campo, en contra de la fuerza eléctrica que efectúa el campo sobre la partícula. Se puede calcular entonces como:

$$\frac{W_{a\to b}}{q_0} = -\int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{l} = V_b - V_a = V_{ab}$$

donde  $q_0$  es una pequeña carga puntual,  $V_a$  y  $V_b$  el potencial por unidad de carga de los puntos a y b respectivamente,  $\vec{E}$  el valor del campo eléctrico y  $\vec{l}$  el desplazamiento de la carga.

# Conductores eléctricos

Se denominan *conductores*, a aquellas sustancias que tienen poca resistencia a la circulación de partículas cargadas eléctricamente. A las sustancias que tienen el comportamiento opuesto se las denomina *aislantes*.

#### Conductores electrónicos

Cuando los portadores de carga que se mueven por una sustancia son exclusivamente electrones, se dice que la sustancia es un *conductor electrónico*. En los conductores electrónicos, no hay transferencia de masa, solo de cargas eléctricas.

Dentro de los conductores electrónicos están todos los metales, algunos óxidos, sulfuros, carburos y algunos no metales (o semi-conductores) como el grafito, silicio, germanio, etc.

### **Conductores ionicos**

En los conductores ionicos, los portadores de cargas son los iones, por lo que pueden ser positivos (cationes) o negativos (aniones).

Además en los conductores ionicos, habrá una reacción química de oxido-reducción (redox) acompañando a la circulación de cargas eléctricas. En estos conductores a diferencia de los conductores electrónicos, se considera que hay una transferencia de masa.

Ejemplos de este tipo de conductores incluyen los solidos ionicos fundidos y las soluciones con especies ionicas disueltas.

Un **electrólito** es cualquier sustancia que contiene en su composición iones libres, que hacen que se comporte como un conductor iónico.

### Corriente eléctrica

Se denomina corriente eléctrica a todo movimiento de cargas eléctricas de una región a otra.

La corriente i (o intensidad) que circula a través de una sección de conductor, se define como la cantidad de carga Q que atraviesa dicha sección por unidad de tiempo t, y se define como

$$i = \frac{dQ}{dt}$$

Si la cantidad de carga Q se mide en Coulomb y el tiempo t en segundos, la intensidad i queda expresada en Coulomb por segundo, esta unidad recibe el nombre de **Ampere** (A) y forma parte de las unidades básicas del SI de unidades.

#### Corriente eléctrica en electrólitos

Cuando circula corriente eléctrica por un conductor iónico se produce una reacción de **oxidoreducción** en la superficie que está en contacto con el conductor electrónico.

Si una especie se consume en la superficie del conductor electrónico, su concentración baja respecto a la concentración en el seno del electrólito y se produce una difusión de la especie al seno del conductor electrónico. A la inversa, si la especie se forma en la superficie del conductor electrónico, la concentración de la superficie crece en ese lugar y se produce una difusión de la especie hacia el seno del electrólito.

# Reacciones oxido-reducción

En una reacción de oxido-reducción, se produce una transferencia de uno o mas electrones de una especie a otra. La especie que cede electrones, se oxida y la que los toma se reduce.

Un ejemplo de reacción redox:

$$2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$$

Las reacciones redox, para su estudio, se las puede separar en dos semi-ecuaciones

- Reducción:  $Na^+ + 1e^- \rightarrow Na$ , el  $Na^+$  se reduce, es el oxidante.
- Oxidación:  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ , el  $Cl^-$  se oxida, es el reductor.

#### Estado de oxidación

El estado de oxidación de un elemento en una sustancia, es la carga que tendría el átomo promedio de ese elemento si se le asignaran los electrones de cada enlace con otros elementos en caso de ser el elemento mas electronegativo, o se le quitaran si fuera el menos electronegativo.

Los elementos en las sustancias simples tienen estado de oxidación 0, por ejemplo el cloruro de sodio NaCl. Y en los **iones monoatómicos** tienen un estado de oxidación igual a la carga del ion, como el calcio en el ion  $Ca^{2+}$  que tiene estado de oxidación +2.

### Ajuste de reacciones redox (método ion-electrón)

Para balancear ecuaciones de oxido-reducción por el método ion-electrón se deben seguir los siguientes pasos:

- 1. Localizar las especies que cambian de estado de oxidación y escribir las dos semi-reacciones.
- 2. Ajustar cada semi-reacción por separado procediendo por el orden siguiente:
  - i. Ajustar el numero de átomos cuyo estado de oxidación cambia.
  - ii. Ajustar el oxigeno añadiendo moléculas de  $H_2O$  a uno de los lados de la ecuación.
  - iii. Ajustar el hidrógeno añadiendo iones H<sup>+</sup>
  - iv. Ajustar la carga añadiendo electrones (el número de electrones se relaciona con el cambio en el estado de oxidación)
- 3. Multiplicar las dos ecuaciones de forma que el numero de electrones ganados por uno sea igual a los perdidos por el otro. Sumar las dos ecuaciones.
- Si la reacción se realiza en medio básico, añadir iones (HO⁻) a ambos lados para neutralizar los iones (H⁺) convirtiéndolos en agua.
- 5. Añadir las especies que no variaron su número de oxidación o los contraiones y ajustarlas
- 6. Comprobar el ajuste de la reacción final (número de átomos de cada especie y carga neta). Comprobar que los coeficientes son los más pequeños posibles.

# **Equivalente redox**

El equivalente redox de cualquier sustancia que participa en una reacción redox especificada, es la cantidad de sustancia que reacciona cuando, debido a la reacción, se transfiere un mol de electrones.

La relación entre el equivalente y el mol de cada sustancia se calcula dividiendo el número de electrones que se intercambiaron durante esa reacción por el número de moles de esa sustancia que aparecen en la ecuación balanceada.

La masa del equivalente de cada sustancia (unidad de cantidad de materia similar al mol), se calcula entonces, dividiendo la masa del mol por ese número.

#### Reacciones redox en titulaciones

Una titulación es un análisis volumétrico en el cual se mide el volumen de reactivo necesario para que reaccione completamente con el analito. Por lo general se utilizan este método de análisis químico para determinar la concentración desconocida de un reactivo a partir de otro reactivo con concentración conocida. Cuando el reactivo reacciona completamente con el analito, se dice que la sustancia esta en el punto de equivalente y se cumple que:

$$V_{valorante} \cdot [C_{valorante}] = V_{valorado} \cdot [C_{valorado}]$$

Siendo  $V_{valorante}$  el volumen de el reactivo,  $[C_{valorante}]$  la concentración de reactivo,  $V_{valorado}$  el volumen de analito y  $[C_{valorado}]$  la concentración de analito.

# Celdas electroquímicas

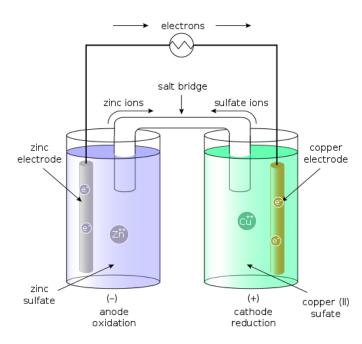
Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de generar energía eléctrica mediante una reacción redox espontánea. Las celdas electroquímicas también son conocidas con el nombre de **celdas galvánicas**, **celdas voltaicas** o más coloquialmente como **pilas**.

Cuando hablamos de celdas electroquímicas, decimos que el electrodo en donde ocurre la reducción es el **cátodo** y el electrodo en donde ocurre la oxidación el **ánodo** 

#### **Electrodos**

Los electrodos son los componentes principales de las celdas electroquímicas. Están constituidos por dos o mas conductores eléctricos conectados en serie, de modo que los extremos son un conductor electrónico y un conductor iónico. Los electrodos son superficies conductoras sobre las que se llevan a cabo las hemirreacciones.

En la siguiente celda voltaica, podemos ver dos electrodos, uno formado por zinc (Zn) y el otro por cobre (Cu)



Como podemos observar el zinc se reduce, por lo que el electrodo que lo contiene recibe el nombre de ánodo, por consecuencia el cobre se oxida, por lo tanto el electrodo que lo contiene es el cátodo.

# Tipos de electrodos

#### Electrodo de primera clase

Metal sumergido en una disolución de sus cationes

#### Electrodo de segunda clase

Metal recubierto de una sal poco soluble del mismo metal y sumergidos en una disolución de los aniones de la sal

#### Electrodo redox

Metal inerte en una disolución de dos especies químicas de un mismo elemento de diferentes estados de oxidación

#### Electrodo de gas

Metal inerte recubierto de ;un gas y sumergidos en una disolución de iones del gas

#### **Electrodos inertes**

Los electrodos inertes son aquellos electrodos formados por ciertas sustancias que **no** participan en la reacción química.

#### Fuerza electromotriz (FEM)

La **fuerza electromotriz** es la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo de una celda electroquímica. También se la conoce como **potencial de la celda** o **potencial de la pila**, se la designa con la letra *E* y depende de los electrodos que la constituyen y de las soluciones en donde se sumergen esos electrodos.

Conociendo el potencial de reducción estándar del ánodo y del cátodo, se puede calcular el potencial de reducción estándar de la pila restando el potencial estándar del ánodo al potencial del cátodo:

$$E_{pila} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

La unidad del potencial es el Volt.

#### Como determinar el potencial de reducción estándar en el ánodo y/o cátodo

El potencial de reducción estándar o **potencial de electrodo** ( $E^o$ ), es la *tendencia de una especie a atraer electrones* (reducirse). Depende de la temperatura, la concentración de las especies ionicas, y en el caso que intervengan gases en la reacción, de la presión parcial de ellos. Cuando hablamos de condiciones estándar, nos referimos a concentraciones ionicas 1 M y presiones parciales de 1 atm, con la temperatura de operación del electrodo, que depende de la sustancia.

Se han medido y tabulado los potenciales de reducción estándar para varios electrodos formados por distintos elementos, todos los valores tabulados se referencian con un electrodo de hidrógeno estándar (EHE) el cual por convención tiene un potencial de reducción de 0.00V. Por lo general los valores tabulados se miden a una temperatura de 25°C.

Los valores tabulados se obtienen mediante la composición de una pila que contiene un EHE conectado en serie con un electrodo formado por el elemento en cuestión. Luego se mide con un voltímetro la diferencia de potencial entre ambos electrodos.

#### Observaciones:

- Cuanto mayor sea el potencial de una especie mayor será la tendencia de esa especie a atraer electrones.
- Una de las especies con mayor potencial de reducción estándar es el Litio (*Li*), el cual es muy utilizado hoy en día para las baterías de dispositivos móviles.

#### Como determinar el potencial de reducción en condiciones no estándar

Cuando los electrodos no trabajan en condiciones estándar de concentración o presión del gas, el potencial de reducción del electrodo se puede obtener utilizando la **ecuación de Nernst**, la cual relaciona el potencial de reducción del electrodo en condiciones estándar con el que tiene en otras condiciones.

#### **Ecuación de Nernst**

La expresión relación el potencial del electrodo en condiciones estándar con el que tiene en otras condiciones.

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{R \cdot T}{n_o \cdot F} \cdot ln(Q)$$

Siendo  $n_e$  el numero de moles de electrones que se desplazan, F la constante de Faraday y Q una expresión idéntica a la constante de equilibrio para la reacción de oxidación y reducción que ocurren en los electrodos:

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^c \cdot [B]^d}$$

De manera análoga se puede determinar la ecuación de Nernst en función de una constante:

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{0.05916}{n_e} \cdot log(Q)$$

# Diagrama de pila

El diagrama de pila (o celda), es la notación convencional para representar las celdas electroquímicas en una pila.

Para la celda que se muestra en la imagen de la sección "Electrodos", el diagrama de pila seria:

$$Zn_{(s)} \mid Zn_{(1M)}^{2+} \mid \mid Cu_{1M}^{2+} \mid Cu_{(s)}$$

La linea vertical simple representa el limite de las fases, mientras que la doble, el puente salino. Por convención, el ánodo se escribe siempre primero a la izquierda y los demás componentes aparecen en el mismo orden en que se encontrarían al moverse del ánodo al cátodo.

El diagrama de pila anterior entonces, indica que el Zinc es el ánodo, que pasa de ser solidó con estado de oxidación 0 a disolución acuosa 1M con estado de oxidación 2+. El Cobre sería el cátodo, que según el diagrama, pasa de disolución acuosa con concentración 1M y estado de oxidación 2+ a solidó con estado de oxidación 0.

A partir del diagrama de pila podemos plantear también las reacciones que ocurren en cada electrodo. Para el Zinc tendríamos:

$$Zn_{(s)} \to Zn_{(1M)}^{2+} + 2e^{-}$$

Y para el cobre:

$$Cu_{(1M)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$$

Siendo la ecuación iónica completa de la pila la suma de ambas reacciones

$$Zn_{(s)} + Cu_{(1M)}^{2+} \rightarrow Zn_{(1M)}^{2+} + Cu_{(s)}$$

# La energía libre

El cambio en la energía libre de Gibbs  $\Delta G$ , es una medida de la espontaneidad de un proceso que ocurre a presión y temperatura constantes. La FEM de una reacción redox también indica si la reacción es espontanea. La relación entre el cambio en la energía libre de Gibbs y la FEM de una reacción se puede escribir como:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

Siendo *n* el número de moles de electrones trasferidos y *F* la constante de Faraday.

### **Electrólitos**

Los ácidos, las bases y las sales olidas son en general malos conductores de la electricidad, al igual que el agua pura, aun liquida. Cuando se disuelven en agua ose funde, si se disocian producen partículas cargadas positiva o negativamente. Estas partículas se llaman iones y si son positivas se las llama **cationes** mientras que si son negativas se designan como **aniones**.

Cualquier sustancia que contenga iones que pueden desplazarse conduce la corriente eléctrica y es un electrólito o conductor iónico.

Hay sustancias que se encuentran totalmente ionizadas en el solvente, a ellas se las clasifica como "electrólitos fuertes" (la mayoría de las sales), mientras que otras solo sufren una ionización parcial y se las designa como "electrólitos débiles"

#### Grado de ionización

Es la fracción de moles ionizados respecto del total de moles del electrólito disuelto en la solución o bien las fracción de iones producidos de total de iones potenciales presentes.

# Celdas electrolíticas

En las celdas electrolíticas se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química que **no es espontánea**. Este proceso es conocido como **electrólisis** y se basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas electroquímicas.

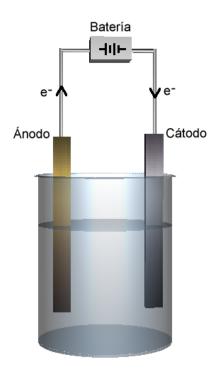
Cuando los conductores ionicos están conduciendo electricidad, se produce una reacción química de oxido-reducción en la interfaz electrólito-conductor electrónico

### **Electrólisis**

La electrólisis consiste en llevar a cabo una reacción redox **no espontánea** ( $\Delta G > 0$ ) en la que la fuerza impulsora es externa

$$E_{celda} < 0$$

Las reacciones de una electrolisis se llevan a cabo en una celda electrolítica y no se requiere la separación de las hemirreacciones, ni de un puente salino y **la polaridad se invierte respecto a una pila**, entonces el **ánodo** es positivo, mientras que el **cátodo** es negativo.



Cuando se conectan los electrodos a la fuente de corriente continua, comienza un flujo de electrones desde ésta hacia el cátodo y desde el ánodo hacia la fuente de corriente. Los aniones en la celda migran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. Se puede ver que **el flujo de electrones se invierte respecto al de una pila**.

A diferencia de las celdas galvánicas (o pilas), en cada electrodo existe la posibilidad de que ocurra más de una semireacción electroquímica. Así, en el **ánodo** el proceso de **oxidación** más probable es el que posea menor potencial de electrodo, mientras que el proceso de **reducción** que ocurrirá con mayor probabilidad en el **cátodo** es el que posea mayor potencial de electrodo.

La mínima tensión que habría que aplicarle a la celda para que ocurra la electrolisis sería el valor absoluto de la diferencia entre los potenciales de procesos del electrodo más probables de la celda.

En la practica, la diferencia de potencial a aplicar será significativamente mayor, puesto que habrá que superar la caída óhmica en el interior de la celda y lo potenciales de los procesos que cambia a medida que circula mayor intensidad de corriente.

$$\Delta E_{\text{minimo}} = |\Delta E_c - \Delta E_a|$$

# Electrólisis de agua acidulada

Oxidación:

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(q)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^e$$

Reducción:

$$4H_{(aq)}^{+} + 4e^{e} \rightarrow 2H_{2(q)}$$

# Electrólisis de una solución acuosa de Yoduro de potasio

# Determinación de las reacciones que ocurren en los electrodos

Puesto que a diferencia de las celdas galvánicas (o pilas) en los electrodos de las celdas electrolíticas pueden ocurrir más de una semireacción electroquímica, a efectos de decidir los productos que se obtendrán al efectuar la **electrolisis de soluciones acuosas**, se podrán aplicar en ciertos casos sencillos que se trabajan en las condiciones usuales de laboratorio, las siguientes reglas:

#### Reacción anódica

• Ánodo atacable: Si el ánodo es atacable, por ejemplo está constituido de cobre (*Cu*), zinc (*Zn*), hierro (*Fe*), etc., entonces **se oxida el ánodo**. Por ejemplo:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(ac)}^{2+} + 2e^{2-}$$

- Ánodo inatacable: Si el ánodo es inatacable o inerte, por ejemplo el platino (Pt) o el Carbono grafito (C), entonces hay que tener en cuenta los iones presentes en la solución:
  - Si en la solución hay aniones, como por ejemplo Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup> entonces se oxidan esos aniones. Por ejemplo:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

• Si en la solución hay **oxoaniones** (elemento de la forma  $A_x O_y^{z^-}$  donde A es por lo general un no metal y O un átomo de oxigeno) y además el no metal esta en su máximo estado de oxidación ( $SO_4^{2^-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3^-}$ , etc) entonces en ese caso se **oxida el agua**.

$$2H_2O \rightarrow O_{2(a)} + 4H^+ + 4e^-$$

#### Reacción catódica

 Si los cationes en solución son del grupo 1 o 2 de la tabla periódica o son aluminio trivalente (Al³+) entonces se reduce el agua:

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(a)} + 2OH_{(ac)}^-$$

• Si los cationes en solución **no son** del grupo 1 o 2 de la tabla periódica y tampoco son aluminio trivalente  $(Al^{3+})$ , entonces **se reduce el catión**, por ejemplo, en el caso que haya cobre en la solución:

$$Cu_{(ac)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

# Leyes de Faraday de la electrólisis

# Primera ley de Faraday

La masa de sustancia que se desprende o deposita en un electrodo es proporcional a la cantidad de carga eléctrica que circula.

# Segunda ley de Faraday

Las masas de las distintas sustancias depositadas o desprendidas en los electrodos por el pasaje de una determinada cantidad de electrizad, son proporcionales a los respectivos equivalentes químicos.

# **Ejemplo**

Una solución de sulfato de cobre (II) se electroliza con electrodos inertes durante 5h 21min 40s con una intensidad de 5 A. Calcular cuántos gramos de cobre y qué volumen de oxígeno en condiciones normales de presión y temperatura se obtienen.

Planteemos las reacciones que ocurren en el ánodo y catado:

Ánodo: como los electrodos son inertes y la solución contiene oxoaniones (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) entonces se oxida el agua:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

• Cátodo: los cationes en solución son cationes cobre (), el cobre no pertenece a ninguno de los grupos 1 o 2 de la tabla periódica, pertenece al grupo 11, por lo tanto **se reduce el cobre**:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

Sumando ambas hemirreacciones y multiplicando por dos la hemirreacción del cátodo, para así balancear la cantidad de electrones, obtenemos la ecuación global de la electrolisis que ocurre:

$$2Cu^{2+} + 4e^{-} + 2H_2O \rightarrow 2Cu + O_2 + 4H^+ + 4e^{-}$$

Simplificando los electrones:

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu + O_2 + 4H^+$$

Para determinar la cantidad de cobre que se deposita y el volumen de gas obtenido debemos determinar que cantidad de corriente circuló en términos de unidades elementales. Un mol de cargas elementales ( $e^-$ ) equivale a 1 faradio (F) o 96500 culombios (C), la relación entre amperes y coulombs es:

$$1 A = 1 \frac{C}{s}$$

Por lo que sabiendo que cantidad de carga en amperes que se aplicó y durante cuanto tiempo, podemos determinar la cantidad de culombios o faradios.

Expresando el tiempo en segundos:

$$5 h 21 m 40 s = \left(5h \cdot 3600 \frac{s}{h}\right) + \left(21 m \cdot 60 \frac{s}{m}\right) + 40 s = 19300 s$$

Ahora queremos obtener la cantidad de culombios:

$$1 A = 1 \frac{C}{s} \Rightarrow 5 A = \frac{1 C}{19300 s} \Rightarrow 5A \cdot 19300 s = 96500 C = 1 F$$

Sabiendo la cantidad de unidades elementales que circulan podemos determinar la cantidad de moles que se depositan mediante la hemirreacción de reducción del cobre:

1 mol Cu 
$$-$$
 2 F (2  $e^-$ )  
x mol Cu  $-$  1 F (corriente aplicada)  
x = 0.5 mol Cu

Entonces expresando la cantidad de moles de cobre depositados en gramos:

$$0.5 \text{ mol Cu} \cdot \frac{63.54 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 31.8 \text{ g}$$

El volumen de oxigeno obtenido se puede calcular mediante estequimetría en la reacción global, o de manera similar a como se calculo la cantidad de cobre depositada, mediante la cantidad de corriente aplicada con la hemirreacción del ánodo:

1 mol 
$$O_2$$
 — 4 F (4  $e^-$ )  
 $x$  mol  $O_2$  — 1 F (corriente aplicada)  
 $x = 0.25 \text{ mol}O_2$ 

Utilizando la ecuación de gases ideales se puede calcular el volumen del gas en CNPT:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_{O_2} = \frac{0.25 \ mol \cdot 0.082 \ \frac{atm \cdot l}{K \cdot mol} \cdot 273 \ K}{1 \ atm} = 5.6 \ l$$

:. volumen de oxígeno obtenido: 5.6 litros

### Corrosión

La corrosión es el deterioro de las propiedades de los cuerpos metálicos debido a la exposición a cierto medios fluidos agresivos (líquidos o gaseosos). Este deterioro va acompañado de modificaciones químicas que se desarrollan con el tiempo.

Se llama medio agresivo o corrosivo al que produce la corrosion y puede tratarse de agua de mar, aire húmedo, vapores ácidos, etc.

Las reacciones de corrosión tiñen energía libre de reacción negativa, son espontáneas.

# Corrosión química

La corrosion química es aquella que ocurre cuando le cuerpo metálico y el agente corrosivo están en contacto directo. Se trata de reacción de oxido reducción directas en las que no hay corrientes eléctricas que recorran al metal.

# Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica se trata de reacciones de oxido reducción donde hay circulación de iones en el medio agresivo y simultáneamente de circulación de electrones libres en el cuerpo metálico. Se trata de una reacción a distancia como en las pilas galvánicas.

# Corrosión generalizada o uniforme

El ataque ocurre en una parte importante de las superficie de la pieza.

#### Corrosión localizada

El ataque ocurre en partes localizadas de la pieza. Se puede dar de distintas maneras:

- En placas
- Por picado
- Intergranular
- · Fisurante, bajo tensión

#### Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión se expresa en espesor del metal corroído por unidad de tiempo, o bien, en masa del metal corroída por unidad de superficie expuesta y tiempo.

Como las velocidades de corrosión que se admiten son pequeñas, se suelen indicar espesores corroídos en un ano. En la literatura especializada es usual encontrar valores expresados en milésimas de pulgada por ano (mpy o mils/year).

#### Corrosión del hierro

Cuando se corroe el hierro, la reacción anódica primaria resulta:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Posteriormente el proceso puede continuar llevando al metal a  $Fe^{3+}$  y a  $Fe_3O_4$ .

La reacción catódica que se acopla para dar lugar al proceso de corrosión depende de las características del medio agresivo.

La herrumbre que se forma esta constituida por una capa de oxido no adherente y poco cohesivo que se va desprendiendo y expone al metal sin atacar al medio agresivo. Otros óxidos se comportan en forma opuesta y forman un recubrimiento que aisla al metal del medio agresivo o impide el avance del proceso de corrosión.

# Bibliografía y Links útiles

- Cap. 23, Potencial Eléctrico Física Universitaria con Física Moderna. Vol. 2
  - Sears, Zemansky
- Cap. 19, Electroquímica Química Chang R.
- T6A- Electroquímica y Pilas Parte 1 V Gobbi Vázguez Caracciolo
- T6A- Electroquímica y Pilas Parte 2 V Gobbi Vázquez Caracciolo
- Química General Unidad 10: Electroquímica
- Galvanic Cells (Voltaic Cells)
- Célula electrolítica
- Anexo: Tabla de potenciales de reducción