

Universidad de El Salvador  
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



"Fundamentación Teórica en  
Electroquímica Experimental Básica"

Trabajo Presentado por:

Br. MARIO ENRIQUE GONZALEZ BARRERA

Br. SARA RAMOS VIDES

Para Optar al Título de:

LICENCIADO EN QUIMICA

MAYO DE 1990

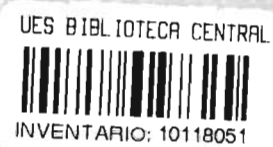


San Salvador,

El Salvador,

Centro América.

T  
541.37  
G643f



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR : Lic. LUIS ARGUETA ANTILLON

SECRETARIO : ING. RENE MAURICIO MEJIA MENDEZ

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO : Lic. SALVADOR CASTILLO AREVALO

SECRETARIO : DRA. MARIA GLADIS DE MENA GUERRERO

ASESOR

DR. RAUL MAURICIO HERNANDEZ PLATERO

JURADO CALIFICADOR

Lic. VICTORIA EMELY VILLALOBOS DE MARTINEZ

Lic. ORLANDO CANJURA URRUTIA

Lic. JORGE BALTAZAR BERDUGO FLORES

## AGRADECIMIENTO.

Al Doctor RAUL MAURICIO HERNANDEZ PLATERO:

Por su acertada y valiosa orientación.

A los Señores Miembros del Jurado Calificador:

por su valiosa colaboración y oportuna orientación.

A los Señores Miembros de la Junta Directiva de Laboratorios PHARMEDIC:

por permitirnos el tiempo y la ayuda para concretizar este Trabajo.

A la Señorita ANA CRISTINA GONZALEZ BARRERA,

por su cooperación desinteresada, en la preparación del presente documento.

A nuestros amigos, compañeros de trabajo, que de una u otra forma nos apoyaron a culminar nuestra meta.

SARA Y MARIO.

## DEDICATORIA.

A DIOS                      El eterno Padre, por darme la vida y el  
                                  aliento necesario para concretizar mis  
                                  aspiraciones.

A MIS PADRES:

VICTOR MANUEL GONZALEZ GONZALEZ

ROSA BARRERA DE GONZALEZ

                                  Como una demostración de mi sincero a-  
                                  gradecimiento por haberme dado la vida.

A MI QUERIDA ESPOSA:

BRILLALBA BONILLA DE GONZALEZ

                                  Con gran amor por la fortaleza y com-  
                                  prensión brindada para alcanzar la cul-  
                                  minación de mi carrera.

A MIS HIJOS:

MARIO ENRIQUE

HECTOR EDUARDO

                                  Por ser la llama que ilumina mi vivir.

A MIS HERMANOS:

NELSON HUMBERTO

ROSA ALEJANDRA

ANA CRISTINA

ROXANA ELIZABETH Y

VICTOR MANUEL

Con fraternal cariño por brindarme  
su apoyo incondicional.

A mis Amigos, Compañeros de Trabajo y a todas las perso  
nas que me dieron su apoyo y com  
prensión para finalizar éste traba  
jo.

MARIO ENRIQUE.

A DIOS                      Todo poderoso, por permitirme la vida.

A MIS PADRES:

CIPRIANO RAMOS

SANTOS VIDES DE RAMOS

Por darme aliento para alcanzar la meta  
propuesta.

A LA MEMORIA DE MI TIA:

PETRONA RAMOS DE SERMEÑO

Quien me brindó amor y protección desde  
mi infancia.

A MIS HERMANOS

ABIMAEEL y BALTAZAR RAMOS VIDES

Con todo cariño.

Y A MIS DEMAS FAMILIARES, AMIGOS Y COMPAÑEROS.

Gracias,

SARA.

## I N D I C E .

	<u>Página No.</u>
INTRODUCCION . . . . .	1
CAPITULO I . . . . .	3
CONSIDERACIONES GENERALES . . . . .	4
a) Circuito Eléctrico . . . . .	5
b) Circuito Electroquímico . . . . .	5
PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	9
a) Flujograma Metodología Experimental Circuito Eléctrico y Circuito Elec- troquímico . . . . .	9
b) Desarrollo de la Práctica . . . . .	12
c) Sugerencias para Discusión . . . . .	24
COMPRENSION DEL FENOMENO DE CONDUCCION CORRIENTE ELECTRICA, CIRCUITO ELECTRI- CO Y CIRCUITO ELECTROQUIMICO . . . . .	26
PRIMERA UNIDAD TEORICA . . . . .	27
a) Circuito Eléctrico . . . . .	27
b) Circuito Electroquímico . . . . .	31



	<u>Página No.</u>
SEGUNDA UNIDAD TEORICA . . . . .	33
Circuito Eléctrico . . . . .	33
Circuito Electroquímico . . . . .	45
Fase Líquida Conductora . . . . .	47
TERCERA UNIDAD TEORICA . . . . .	51
Electricidad Transportada por los Cationes y Aniones . . . . .	54
Conductancia de una Solución Electrolítica	56
CAPITULO II . . . . .	62
CONSIDERACIONES GENERALES . . . . .	63
LEYES DE FARADAY . . . . .	66
COULOMBIMETROS . . . . .	68
PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	69
a) Flujograma de Trabajo Práctico . . . . .	70
b) Descripción del Experimento . . . . .	71
SUGERENCIAS PARA DISCUSION . . . . .	76
COMPRESION DEL FENOMENO . . . . .	78

	<u>Página No.</u>
PRIMERA UNIDAD TEORICA . . . . .	79
TIPOS DE COULOMBIMETROS . . . . .	82
a) Coulombímetro de Plata . . . . .	83
b) Coulombímetro de Yodo . . . . .	84
c) Coulombímetro de Cobre . . . . .	87
d) Coulombímetro de Agua . . . . .	90
SEGUNDA UNIDAD TEORICA . . . . .	92
a) Teoría Cadena Grottus . . . . .	93
b) Teoría Clausius . . . . .	94
c) Teoría Arrhenius . . . . .	94
d) Teoría de Debye Hückel . . . . .	97
PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LOS ELECTROLITOS . . . . .	99
TERCERA UNIDAD TEORICA . . . . .	105
Fenómenos en los Electrodo . . . . .	115
Potencial de Electrodo . . . . .	118
Polarización Electródica . . . . .	123

	<u>Página No.</u>
Sobretensión . . . . .	124
Pasivación . . . . .	125
VELOCIDAD DE REACCION ELECTRODICA . . . .	125
CELIDAS ELECTROQUIMICAS . . . . .	128
CELIDAS REVERSIBLES . . . . .	128
a) Fuerza Electromotriz de una Celda . . .	131
b) Consideraciones Termodinámicas . . . .	133
CLASIFICACION DE LOS ELECTRODOS . . . . .	138
a) Electrodo Metal-Ión Metálico . . . . .	138
b) Electrodo de Amalgama . . . . .	139
c) Electrodo de Gas . . . . .	140
d) Electrodo Metal-Sal insoluble . . . . .	141
e) Electrodo Oxidación-Reducción . . . . .	142
CELIDAS QUIMICAS . . . . .	143
CELIDAS DE CONCENTRACION . . . . .	143
CELIDAS QUIMICAS SIN TRANSFERENCIA . . . .	144

	<u>Página No.</u>
CELDA S QUIMICAS CON TRANSFERENCIA . . . . .	145
CELDA S DE CONCENTRACION SIN TRANSFERENCIA	146
CELDA S DE CONCENTRACION CON TRANSFERENCIA	149
OBSERVACIONES, CONCLUSIONES Y RECOMENDA- CIONES . . . . .	155
OBSERVACIONES . . . . .	156
CONCLUSIONES . . . . .	157
RECOMENDACIONES . . . . .	163
ANEXO SOBRE ALGUNAS APLICACIONES DE LA ELECTROQUIMICA . . . . .	164
a) Utilización de los Coulombímetros en Métodos Electroanalíticos . . . . .	165
b) Coulombimetría Directa a Potencial Constante . . . . .	166
c) Corrosión y Efecto de Pareja . . . . .	169
- Acción de Pareja . . . . .	172

- Métodos para Prevenir la Corrosión . . . . .	174
- Procedimiento Experimental . . . . .	175
d) Celda de Combustión Griffin . . . . .	177
- Eficiencia de la Celda . . . . .	185
BIBLIOGRAFIA . . . . .	190

## INTRODUCCION.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamentar las actividades experimentales de la Electroquímica; con los elementos cognoscitivos indispensables, para el manejo adecuado de la relación existente entre la evidencia experimental y las teorías propuestas.

La orientación adecuada del análisis fenomenológico en el trabajo experimental permite operar una estructura teórica en forma escalonada, amplificando la posibilidad del aprovechamiento de experimentaciones sencillas, para fijar conceptos electroquímicos elaborados que demandan generalmente la utilización de equipo y materiales de elevado costo.

El primer capítulo trata de la comprobación experimental de la Ley de Ohm, haciendo un paralelo del comportamiento de un conductor metálico y un electrolítico.

En el segundo capítulo, se hace la comprobación experimental de la Ley de Faraday; se describen los coulombímetros comunmente utilizados con éste fin.

En ambos capítulos, se hace una fundamentación teórica en tres niveles, partiendo de conceptos generales hasta con-

siderar aspectos específicos de la electroquímica.

Al final se hacen observaciones, conclusiones y recomendaciones sobre los fenómenos estudiados.

Se incluye un Anexo, que contiene algunas aplicaciones de la electroquímica.

CAPITULO I  
LEY DE OHM APLICADA A CONDUCTORES  
METALICOS Y ELECTROLITICOS



## CONSIDERACIONES GENERALES

Un conductor eléctrico es una sustancia que permite el movimiento de cargas a través de él, cuando existe una diferencia de potencial entre dos puntos de dicho conductor. Esta diferencia de potencial genera un campo eléctrico el cual es el responsable del movimiento de las cargas positivas y negativas; éste movimiento de cargas origina una corriente eléctrica.

En general el flujo de electricidad a través de un conductor es debido a un transporte de electrones los cuales se mueven en sentido contrario al campo eléctrico. Los conductores se clasifican de la siguiente forma:

- a) Conductores Metálicos, Electrónicos o de 1a. Clase
- b) Conductores Iónicos, Electrolíticos o de 2a. Clase

Un circuito eléctrico se origina cuando se conectan los extremos de un material conductor a los bornes de una fuente de fuerza electromotriz.

Dependiendo del material conductor por el que estén constituidos los circuitos, pueden ser:

- a) Eléctricos o electrónicos
- b) Electroquímicos

### Círcuito Eléctrico.

Un círculo eléctrico está formado por conductores metálicos conectados a una fuente de fuerza electromotriz. La conducción electrónica se realiza sin transporte de materia y es debida al movimiento de los electrones bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. El único efecto perceptible por el paso de la corriente es el calentamiento del conductor debido a la disipación de energía en forma de calor por efecto Joule; otra característica de los conductores metálicos es que la conductividad aumenta al disminuir la temperatura.

### Círcuito Electroquímico.

De manera general los circuitos electroquímicos están formados por una solución conductora (electrólito) y por conductores en contacto con la misma llamados electrodos, los cuales están conectados a una batería mediante conductores

metálicos que pueden ser del mismo o diferente material que el que constituye el electrodo.

Dependiendo del borne de la batería al que estén conectados, positivo o negativo, los electrodos reciben el nombre de ánodo y cátodo respectivamente.

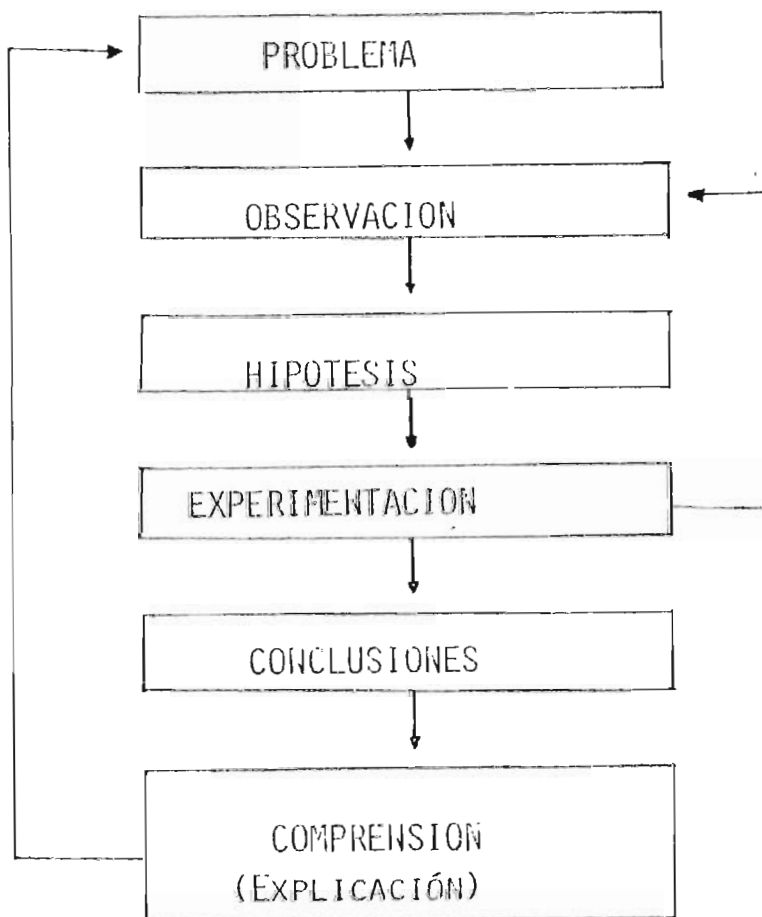
A diferencia de la conducción en los circuitos eléctricos, la conducción de electricidad en los conductores electrolíticos va acompañada de un transporte de materia. Los iones en su movimiento son los que transportan la electricidad, la facilidad de transporte o sea la conductividad dependerá de la velocidad de los iones, de su tamaño, de la carga y de la viscosidad del medio en el que se han de mover éstos. Puesto que la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura la conductividad electrolítica aumentará con la temperatura en contraste con la conducción electrónica.

El transporte de electricidad por los iones desde la superficie de los electrodos a través de la disolución suele ir acompañada de reacciones químicas en los electrodos (Electrólisis).

Una magnitud común en ambos circuitos es la resistencia eléctrica la cual puede definirse como la oposición que ofrecen los conductores al paso de la corriente eléctrica; dicho efecto fué estudiado en 1789-1854 por Georg Simon - Ohm, quien investigó la relación existente entre el potencial aplicado y la corriente que circula através de un circuito la cual es una constante según los estudios realizados por Ohm, siempre que se mantengan inalteradas las propiedades físicas y químicas del conductor.

FLUJOGRAMA DE LA METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

La metodología a seguir para la elaboración del Trabajo Experimental se presenta en el siguiente esquema.



PARTE EXPERIMENTAL.

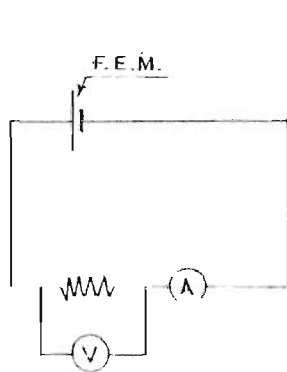
Flujograma de trabajo práctico para un circuito eléctrico y Electroquímico.

Los materiales presentan resistencia al paso de la corriente eléctrica.

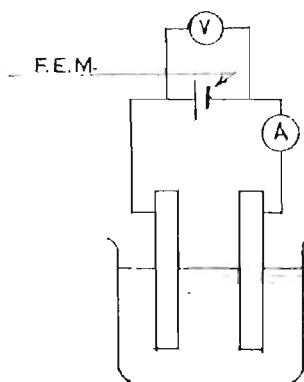
La relación entre el voltaje aplicado y la corriente eléctrica es una cantidad constante, siempre que se mantengan inalteradas las propiedades físicas y químicas del conductor.

La resistencia de un conductor metálico y electrolítico puede calcularse si conocemos la intensidad de la corriente eléctrica que circula por un circuito eléctrico o electroquímico, para un voltaje aplicado.

Montar los circuitos mostrados en la figura:



CIRCUITO  
ELECTRICO



CIRCUITO  
ELECTROQUIMICO

Procedimiento:

- 1) Tomar medidas de diferentes valores de voltaje y corriente eléctrica en el circuito eléctrico.
- 2) Tomar medidas de voltaje y corriente eléctrica en el circuito electroquímico interrumpiendo el circuito después de cada medición. Manteniendo constante la distancia entre los electrodos y el área de contacto electrodo-solución.
- 3) Efectuar las mismas mediciones del numeral 2.
  - Variando la distancia de separación entre los electrodos, manteniendo constante el área de contacto electrodo-solución.
  - Manteniendo constante la distancia de separación entre los electrodos, variando el área de contacto electrodo-solución.

↓

Tabulación y tratamiento de datos.

↓

Conclusiones.

↓

Comprensión del Fenómeno.

↓

Primera Unidad  
Teórica

↓

Segunda Unidad  
Teórica

↓

Tercera Unidad  
Teórica

DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO.

Materiales y Reactivos Utilizados:

- Balanza granataria marca Ohaus
- Multitester marca Sanwa
- Pinzas cocodrilo
- Porta pilas
- Baterias selladas 1.5 voltios
- Amperímetro marca
- Lija para metales
- Papel filtro para secar los electrodos
- Tubería de cobre 5/8" para fabricar láminas de 7.58x4.5 cm
- Fuente de corriente directa
- Resistencias de carbón
- Cubeta plástica de 1 ltro. de capacidad
- Tapadera de madera con ranuras de 2 cm de separación
- Pie de Rey o Vernier
- Cristalería de uso común

Reactivos:

- Agua destilada
- Sulfato de cobre pentahidratado A. R. Merck



## PARTE EXPERIMENTAL

Se desarrollo la práctica, montandose los circuitos eléctricos y electroquímicos tal como se muestra en el flujo-grama.

Se tomaron mediciones de voltaje de la fuente de fuerza electromotriz, intensidad de corriente en el circuito eléctrico con el fin de comprobar la ley de Ohm aplicada a conductores metálicos; para el circuito electroquímico se determinó el valor de la conductancia, tomando lecturas de caída de potencial entre los electrodos y la intensidad de corriente que atravieza la solución todo ello con el objetivo de demostrar la ley de Ohm para conductores de segunda clase. Luego se comprobó que la conductancia de una solución electrolítica depende de varios factores; entre éstos se tienen la longitud de separación entre los electrodos y el área de contacto electrodo-solución, que fueron las variables (parámetros) con los que se trabajó en ésta experiencia.

### MATERIAL Y EQUIPO EMPLEADO.

#### Circuito Eléctrico.

- Baterias secas 1.5 voltios
- Porta pilas

- Conductores metálicos
- Pinzas de cocodrilo
- Resistencia variable
- Voltímetro
- Amperímetro

Procedimiento:

Se armó el circuito eléctrico de la figura 1.a que se muestra en el flujograma, se determinó el valor del voltaje de la fuerza electromotriz, se tomaron diferentes lecturas de intensidad de corriente para cada potencial aplicado, habiéndose ploteado los valores obtenidos de voltaje e intensidad de corriente; se obtuvo el valor experimental de la resistencia empleada.

Circuito Electroquímico.

Material y Equipo Empleado:

- Batería de 1.5 voltios
- Pinzas de cocodrilo
- Electrodos rectangulares de 4.5 cm x 7.58 cm
- 1 cuba plástica de 1000 cm<sup>3</sup>

- Tapadera de madera con aberturas a 2 cm de separación
- Voltímetro
- Amperímetro
- Lija para metales
- Balanza granataria
- Papel filtro
- Cristalería de uso común
- Switch interruptor

Reactivos Empleados:

- \_ Agua destilada
- Sulfato de cobre pentahidratado A. R. Merck
- Fuente de corriente directa

## TABULACION DE DATOS

TABLA N° 1 Circuito Eléctrico.

$I$ (Amperios) $\times 10^{-1}$	$\mathcal{E}$ (Volios)
0.5	3.5
1.0	7.1
1.5	10.4
2.0	13.9
2.5	17.4
3.0	20.6

TABLA N° 2 Circuito Electroquímico

Distancia entre los electrodos constante .

Area (cm <sup>2</sup> )	$1/\mathcal{E}$ (Ohm <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$
2.3	3.8
3.6	4.0
5.9	4.2
9.0	4.5
11.3	4.7
14.4	5.0

## TABULACION DE DATOS

TABLA N° 3      Circuito Electroquímico  
 Area de Contacto Electrodo-Solución constan  
 te.

Longitud (cm)	$1/\epsilon \text{ (Ohm}^{-1}) \times 10^{-2}$
14	4.03
12	5.00
10	5.54
8	7.14
6	9.80
4	12.50
2	20.00

TABLA N° 4      Circuito Electroquímico.

$E \text{ (Voltios)}$	$I \text{ (Amperios)} \times 10^{-1}$
2.2	1.0
4.4	2.0
6.5	3.0
8.8	4.0
13.0	6.0
17.0	8.0

## TABULACION DE DATOS

TABLA N° 5 Cálculo de la Resistencia en un Circuito Eléctrico.

$R \times 10^1 (\Omega)$	$ \Delta R $
7 0	0.03
7 1	0.013
6 93	0 04
6 95	0.02
6.96	0 01
6.87	0 1

$$\bar{R} = 6.97 \Omega \times 10^1$$

$$\Delta \bar{R} = 0.06 \Omega.$$

$$R = \bar{R} \pm \Delta \bar{R}$$

$$R = (6.97 \pm 0.06) \Omega \times 10^1$$

## TABULACION DE DATOS

TABLA N° 6 Cálculo de la Resistencia en un Circuito Electroquímico.

$R \times 10^1 (\Omega)$	$ \Delta R $
2.2	0.02
2.2	0.02
2.17	0.01
2.2	0.02
2.17	0.01
2.13	0.05

$$\bar{R} = 2.18 \times 10^1 \Omega$$

$$\overline{\Delta R} = 0.022$$

$$R = (2.18 \pm 0.02) \times 10^1 \Omega$$

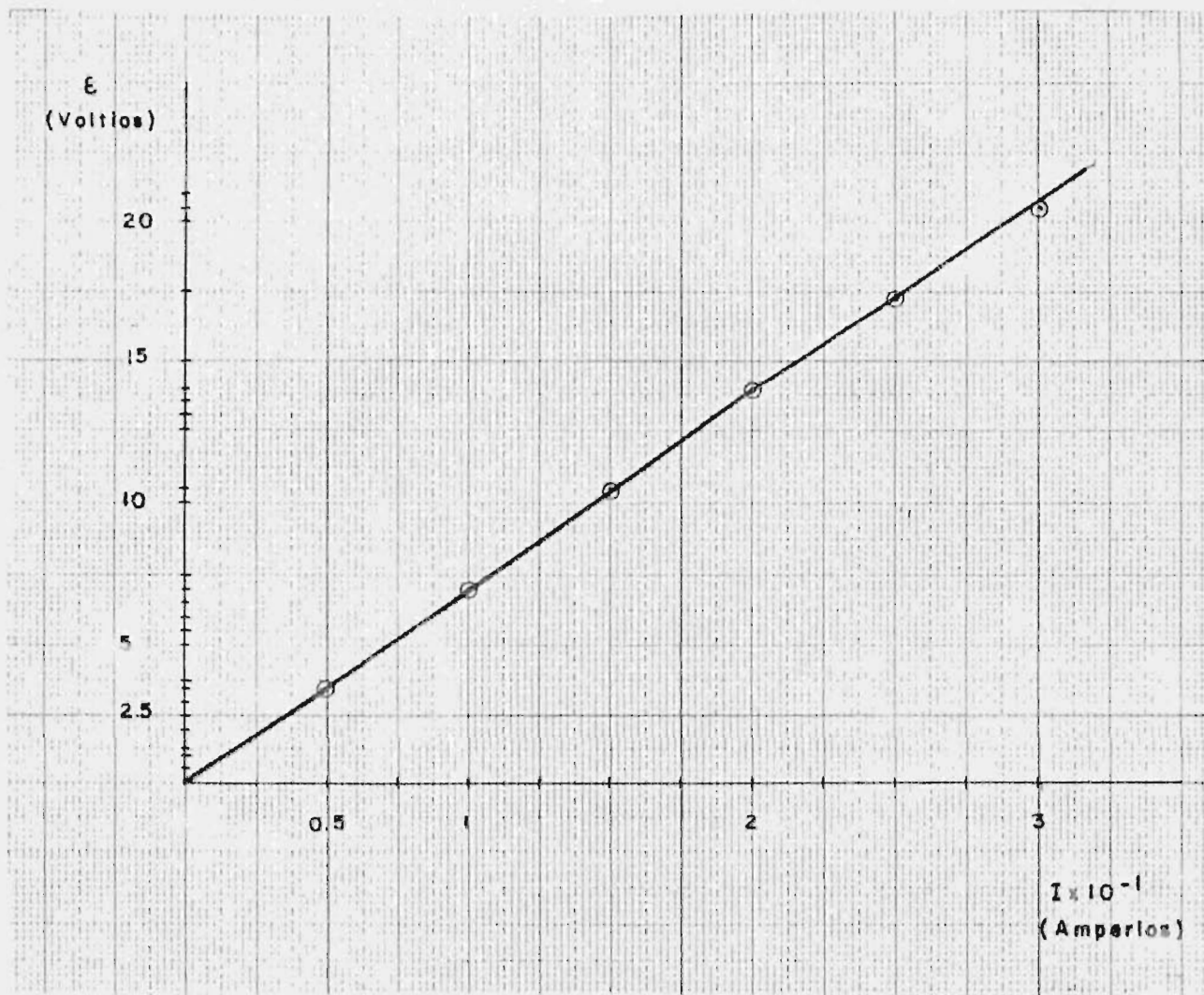


GRAFICO VOLTAJE vs. INTENSIDAD DE CORRIENTE  
CIRCUITO ELECTRICO  
SEGUN DATOS EXPERIMENTALES DE LA TABLA I.



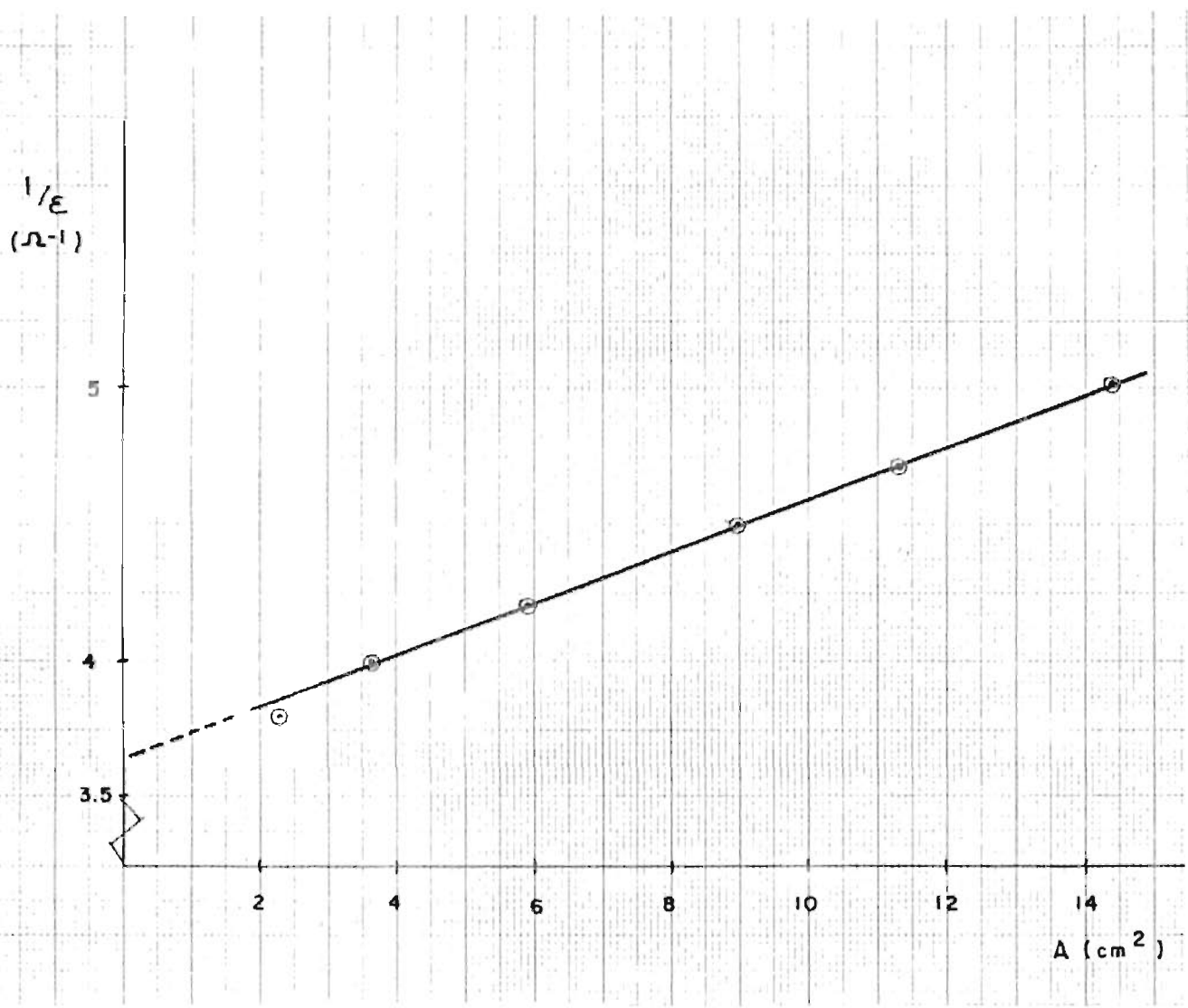


GRAFICO CONDUCTANCIA vs. AREA DE ELECTRODOS  
OBTENIDO CON LOS DATOS EXPERIMENTALES DE  
LA TABLA 2 PARA UN CIRCUITO ELECTROQUIMICO

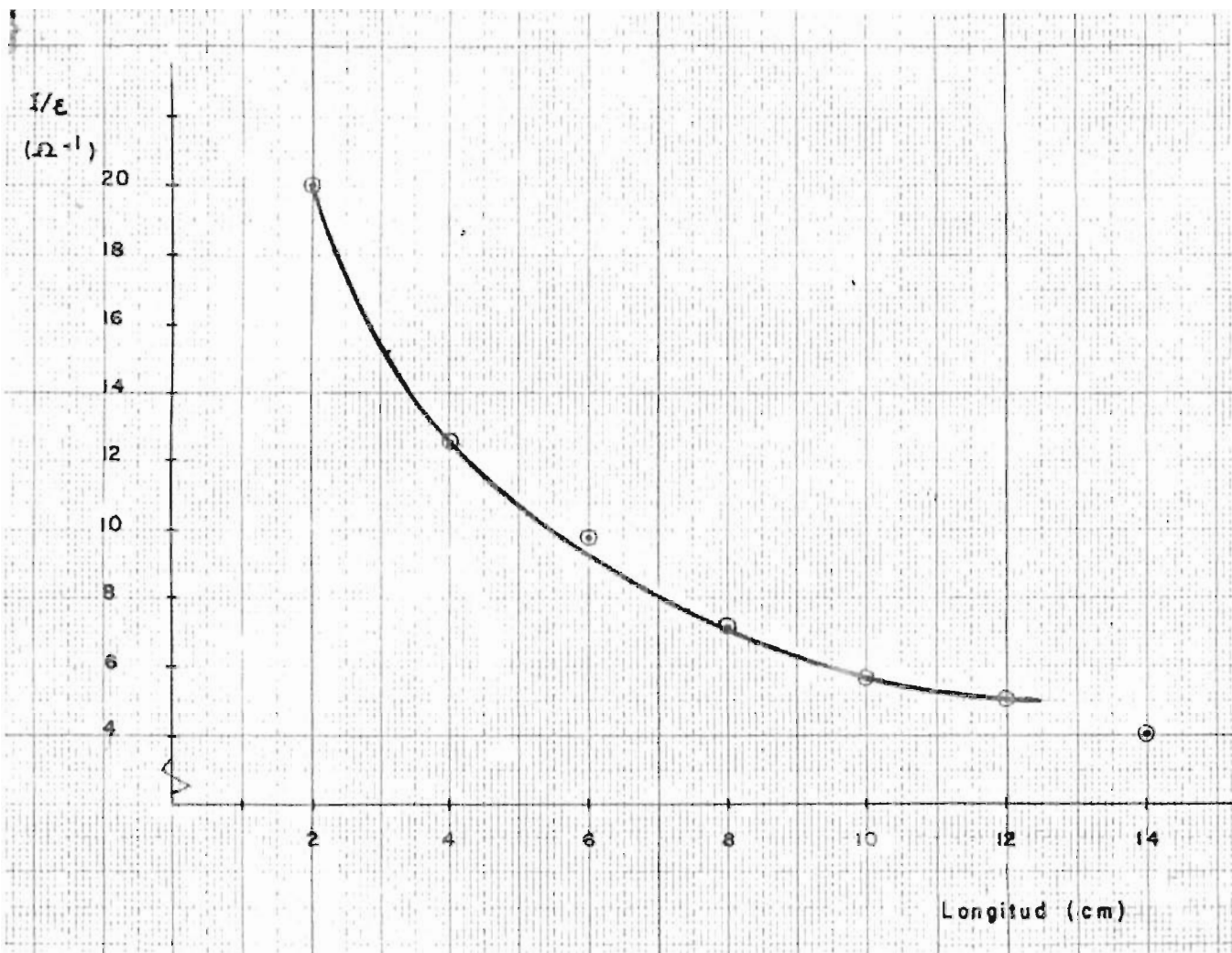


GRAFICO CONDUCTANCIA vs. LONGITUD  
DE SEPARACION DE ELECTRODOS  
UTILIZANDO FUENTE DE CORRIENTE SEGUN  
DATOS OBTENIDOS EN LA TABLA 3

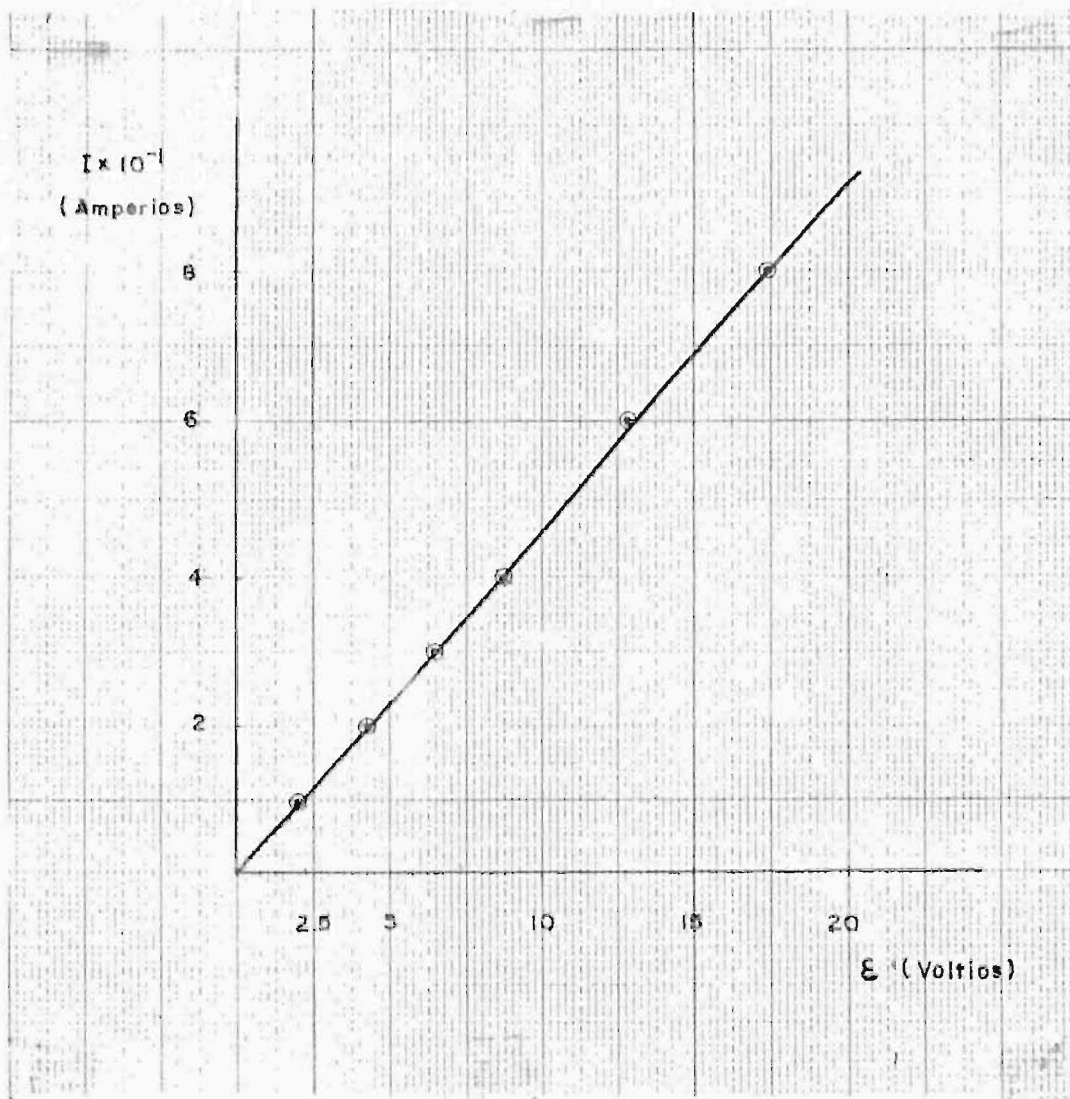


GRAFICO INTENSIDAD DE CORRIENTE vs. VOLTAJE  
OBTENIDO CON LOS DATOS EXPERIMENTALES DE LA  
TABLA 4 PARA UN CIRCUITO ELECTROQUIMICO

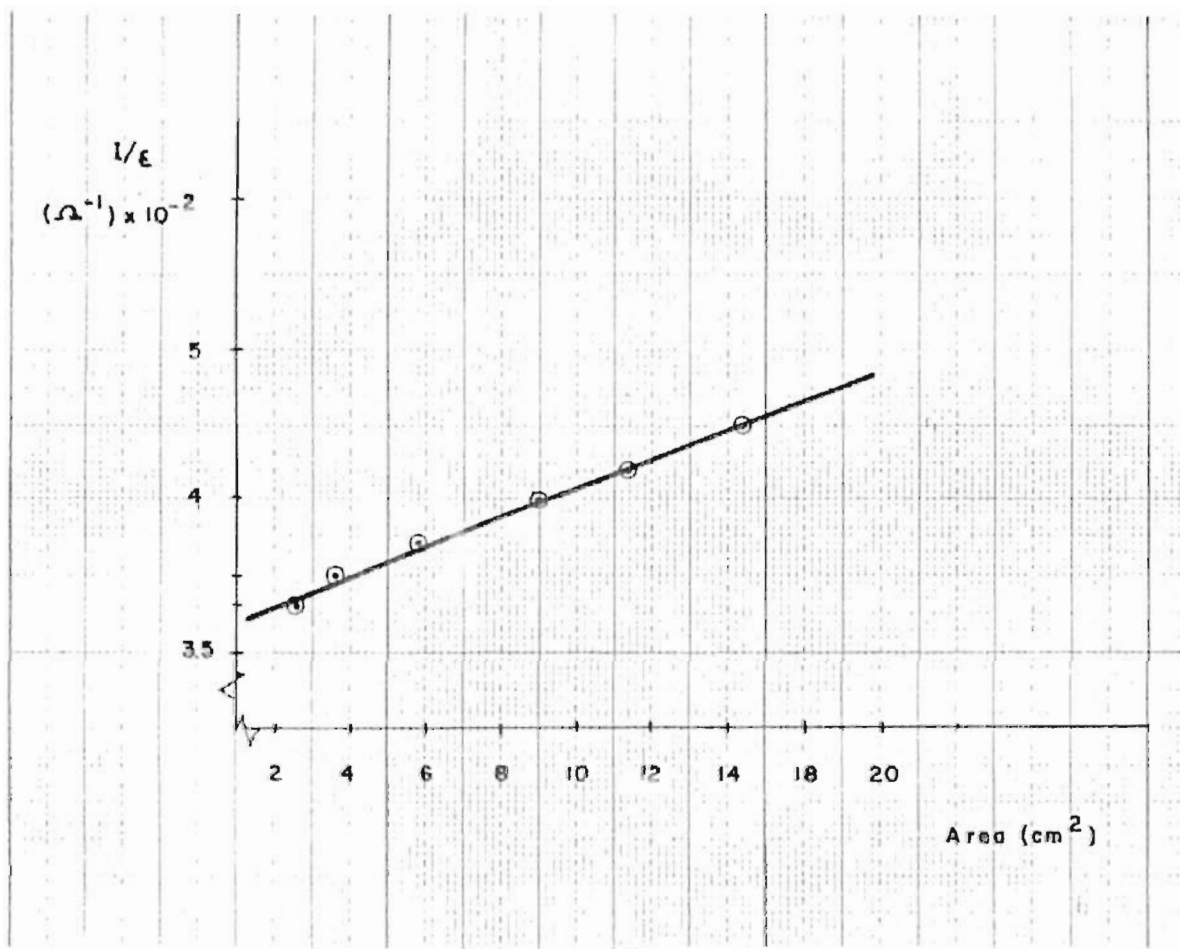


GRAFICO CONDUCTANCIA vs. AREA  
CIRCUITO ELECTROQUIMICO

SUGERENCIAS PARA DISCUSION.

- 1- ¿Es posible que una sustancia no conductora al estado sólido permite el paso de corriente cuando está disuelta en agua?
- 2- ¿Cómo explicamos exáctamente que los compuestos iónicos puedan actuar como conductores de la electricidad?
- 3- ¿Ocurre algún cambio al paso de una corriente eléctrica en un conductor metálico?
- 4- ¿Qué sucede cuando una corriente pasa através de un conductor electrolítico?
- 5- ¿Encontró alguna evidencia que soporte, la relación entre el voltaje aplicado y la corriente eléctrica?
- 6- ¿Pueden los átomos de cobre que componen el ánodo a portar electrones e ingresar a la solución como iones?

- 7- Cómo varía la resistencia de un conductor electrolítico al variar la distancia de separación entre los electrodos, el área de contacto electrodo-solución, la concentración?
- 8- Puede la relación  $R = \int \frac{1}{\Lambda}$  aplicarse a un conductor metálico?

COMPRESION DEL FENOMENO DE CONDUCCION  
DE LA CORRIENTE ELECTRICA.

- CIRCUITO ELECTRICO
- CIRCUITO ELECTROQUIMICO.

## PRIMERA UNIDAD TEORICA.

CIRCUITO ELECTRICO.

Un conductor eléctrico es una sustancia que permite el movimiento de cargas cuando existe una diferencia de potencial entre dos puntos de dicho conductor. El movimiento de cargas genera una corriente eléctrica.

Consideremos un conductor como se muestra en la figura con potencial  $V_a$  y  $V_b$  respectivamente, para los puntos A y B

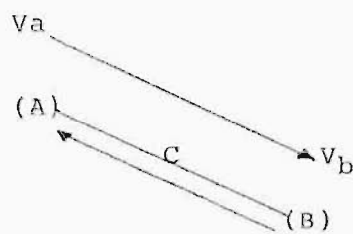


FIG. 1

donde  $V_a > V_b$ , pasará una corriente eléctrica a través del conductor C debido a la diferencia de potencial existente, esta corriente eléctrica puede estar constituida por cargas positivas que se mueven de A hacia B y por cargas negativas que pasan de B hacia A. Las cargas positivas se alejan del punto A y se acercan cargas negativas, lo que implica una disminución del potencial  $V_a$ , al punto B le ocurre lo contrario, su potencial  $V_b$  va aumentando al acercarse las cargas positivas de tal manera que la diferencia  $V_a - V_b$  tiende a ce



ro, cuando esto ocurre, cesa la corriente eléctrica que pasa por el conductor.

Es evidente que para mantener la circulación de la corriente, es necesario conservar esta diferencia de potencial, - para lograr esto se utilizan generadores eléctricos.

La siguiente figura muestra un circuito eléctrico simple, alimentado por una fuente de fuerza electromotriz.

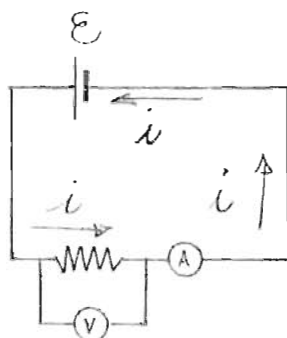


FIG 2

### CIRCUITO ELECTRICO

La corriente en el circuito exterior circula desde la zona de mayor potencial -polo positivo- hacia la de menor potencial -polo negativo- de la batería. En el interior de la batería las cargas se desplazan desde de la zona de menor a mayor potencial. La corriente circulará por el circuito externo mientras exista la energía disponible en el interior de la batería para que pueda realizar el traslado -

de cargas a través de ésta.

El fenómeno del movimiento de cargas dentro de la batería demanda una energía que es obtenida de las reacciones químicas que ocurren en su interior originándose un trabajo, que en este caso es un trabajo eléctrico  $W_e$  el cual se mantendrá mientras exista la capacidad de hacer trabajo sobre los portadores de carga que penetren a la batería; esto se conoce como fuerza electromotriz.

Un ejemplo ilustrativo similar al fenómeno que ocurre en el circuito eléctrico simple es el flujo continuo de agua entre los depósitos 1 y 2 de la siguiente figura.

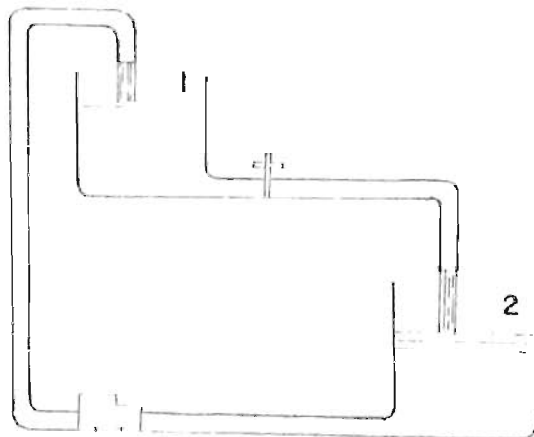


FIG . 3

La circulación de agua entre los depósitos 1 y 2 es posible si existe una fuente de energía capaz de hacer trabajo sobre la masa de agua que circula, la descarga del depósito 1 hacia el depósito 2 se realiza por la disponibilidad de la energía de posición (potencial) adquirida a través de la fuente de energía mencionada.

El trabajo hecho sobre un portador de carga implica una transmisión de energía dentro de la fuente; por ejemplo en una batería se transforma energía química en eléctrica; por lo tanto podemos definir una fuente de fuerza electromotriz como un dispositivo en el cual se transforma energía química, proveniente de reacciones químicas en el interior de éstos, en energía eléctrica, mecánica o en otra forma de energía.

Cuando se cierra un circuito, una carga en particular entra en la fuente en su extremo de bajo potencial y sale de ella por el de elevado potencial de manera que por cualquier parte del circuito exterior a la fuente, pasa una carga  $d_q$  en un tiempo  $d_t$ ; este movimiento de cargas a través de un conductor es lo que se conoce como corriente eléctrica.

El paso de una corriente eléctrica se reconoce porque en el conductor y en el espacio que lo rodea se manifiestan fenómenos cuya magnitud se emplea para medir indirectamente la intensidad de dicha corriente, siendo algunos de estos fenómenos los siguientes:

a) Caloríficos.

Se manifiestan por la elevación de la temperatura del conductor.

b) Magnéticos.

La circulación de cargas eléctricas en un conductor dentro de un circuito cerrado genera efectos magnéticos.

c) Químicos.

Cuando se descomponen soluciones de ácidos, hidróxidos y sales que se interponen a su paso.

CIRCUITO ELECTROQUIMICO.

Existen sustancias especialmente sales, ácidos inorgánicos y bases, que al disolverse en agua o en otro solvente

apropiado, origina soluciones que conducen la electricidad en mayor o menor proporción y se denominan electrólitos.

El estudio de la conducción de la electricidad por los líquidos comenzó en el año 1799 cuando Volta construyó su elemento o pila. Un año después se investigó los productos de descomposición del agua cuando pasa a través de ella una corriente eléctrica, se descubrió además que, a diferencia de los conductores metálicos o de primera clase, los líquidos se descomponen cuando circula una corriente eléctrica por ellos. Esta descomposición cesa cuando se interrumpe el paso de corriente; por lo tanto se concluye que la descomposición de las disoluciones va unida de alguna forma, al paso de la corriente eléctrica. Se observó además, que los productos de descomposición aparecen únicamente en los sitios por donde entra o sale la corriente. Faraday llamó a éstas soluciones "Electrólitos" y a los lugares por donde entra y donde sale la corriente; ánodo y cátodo respectivamente.

En la siguiente sección se discutirán aspectos más específicos de la conducción de corriente tanto a través de un circuito eléctrico como de un electroquímico.

## SEGUNDA UNIDAD TEORICA.

CIRCUITO ELECTRICO.

Decimos que se ha establecido una corriente eléctrica, si pasa una carga neta  $q$  por una sección transversal cualquiera de un conductor en un tiempo  $t$  así:

$$i = \frac{q}{t} \quad \text{ó} \quad i = \frac{dq}{dt}$$

La segunda expresión nos indica que la velocidad de flujo de carga no es constante al transcurrir el tiempo por lo tanto la corriente varía con el tiempo. En ambos casos, la corriente  $i$  es la misma en todas las secciones transversales del conductor, aún cuando el área de la sección varíe en diferentes puntos ésto puede compararse con el flujo de agua por una tubería; si el área de sección transversal disminuye, para un mismo caudal, lo único que ocurre es que la velocidad del agua aumenta; por el principio de continuidad.

La constancia de la corriente eléctrica se deduce del hecho de que la carga debe conservarse; es decir, que la carga no se acumula ni se pierde en ningún punto del conductor.

El ejemplo del agua circulando por la tubería puede ilus-

trarnos el flujo de cargas através de un conductor; el agua fluye porque hay una diferencia de presión en los extremos de la tubería, que puede compararse con la diferencia de potencial establecida entre los puntos del conductor.

Recordando que en los metales los responsables de la conducción de la corriente son los electrones, los cuales avanzan através de la red cristalina tal como lo hace una piedra cuando se mueve en el agua.

En ausencia de un campo eléctrico, las direcciones en que se mueven los electrones en el material conductor, están completamente al azar, como las moléculas de un gas confinado en un recipiente; cuando se aplica un campo eléctrico, las cargas positivas y negativas se orientan en un sentido el cual es definido por el sentido del campo, las cargas modifican su movimiento irregular de manera que los electrones se desplazan en sentido contrario al campo con velocidad constante de arrastre  $v_d$ , por lo consiguiente no ganan energía cinética. Esto puede analizarse considerando el campo aplicado a un electrón que se encuentra inicialmente en reposo, éste experimentará una fuerza eléctrica que

le comunica una aceleración,  $a$ , dada por la segunda Ley de Newton  $a = \frac{e \cdot E}{m}$ ; ésta aceleración producida es contrarrestada efectivamente por los choques entre los electrones de valencia y los átomos que forman los llamados corazones iónicos; los cuales están formados por los electrones internos del metal los cuales rodean a los átomos que forman la molécula; hay que aclarar que los electrones que transportarán la carga son los electrones de valencia del metal conductor; de tal manera que el campo eléctrico que obra sobre éstos electrones no produce una aceleración neta.

Considerando los efectos que ocurren con el movimiento de las cargas, específicamente los magnéticos (Primera Unidad Teórica, página 31); si un campo magnético ejerce una fuerza lateral sobre una carga en movimiento es de esperar que lo ejerza también sobre el conductor que lleva la corriente, si la corriente es transportada por los electrones libres del metal, la magnitud de la fuerza media que obra en uno de éstos electrones será:

$F = q_0 V_d B \sin \theta$  como  $F$  es perpendicular a la  $V_d$  (velocidad-arrastre);  $F = q_0 V_d B$  y la fuerza total sobre el metal y los electrones será:



$$F = i l B$$

La figura siguiente muestra un alambre por el que circula una corriente  $i$  que se coloca perpendicularmente a un campo magnético.

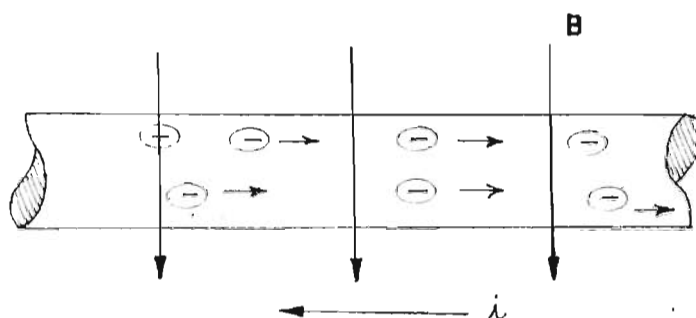


FIG. 4

La flecha indica el sentido convencional de la corriente, para una de las cargas positivas, la velocidad  $V$  sería hacia la izquierda y la fuerza sobre el alambre, hacia arriba saliendo de la página (regla de la mano derecha), está dada por  $\vec{F} = q \vec{V} \times \vec{B}$  a esta misma conclusión se llegaría si consideramos un portador negativo para los cuales  $V$  iría hacia la derecha y que sería negativo. Podemos concluir entonces que midiendo la fuerza magnética lateral que obra sobre un alambre que lleva corriente y que está colocado sobre un campo magnético, no podemos saber si los portadores de corriente son cargas (-) que se mueven en una dirección o cargas positivas que se mueven en la dirección opuesta.

En 1879, E. H. Hall, planteó un experimento que proporciona el signo de los portadores de carga en un conductor de nominado efecto Hall, ver las figuras siguientes. La flecha indica como siempre el sentido convencional de la corriente, las figuras 5-a y 5-b muestran cargas positivas moviéndose hacia abajo y cargas negativas moviéndose hacia arriba respectivamente; el efecto Hall permite decir cual de esas dos posibilidades es la correcta.

El experimento consiste en lo siguiente:

Se establece un campo de inducción magnética perpendicularmente a la tira que conduce la corriente, las cruces indican que el campo entra en la figura; la fuerza total sobre la tira viene dada por  $\vec{F} = i \vec{l} \times \vec{B}$  apunta hacia la derecha de la figura, este sentido puede establecerse por la regla de la mano derecha y la fuerza transversal experimentada por los portadores de carga  $\vec{F} = q \vec{V} \times \vec{B}$ ; estos portadores ya sean positivos o negativos se moverán hacia la derecha bajo la influencia de la fuerza desviadora que va en esa dirección produciendo una diferencia de potencial transversal por el efecto Hall entre dos puntos A y B establecidos de la tira.

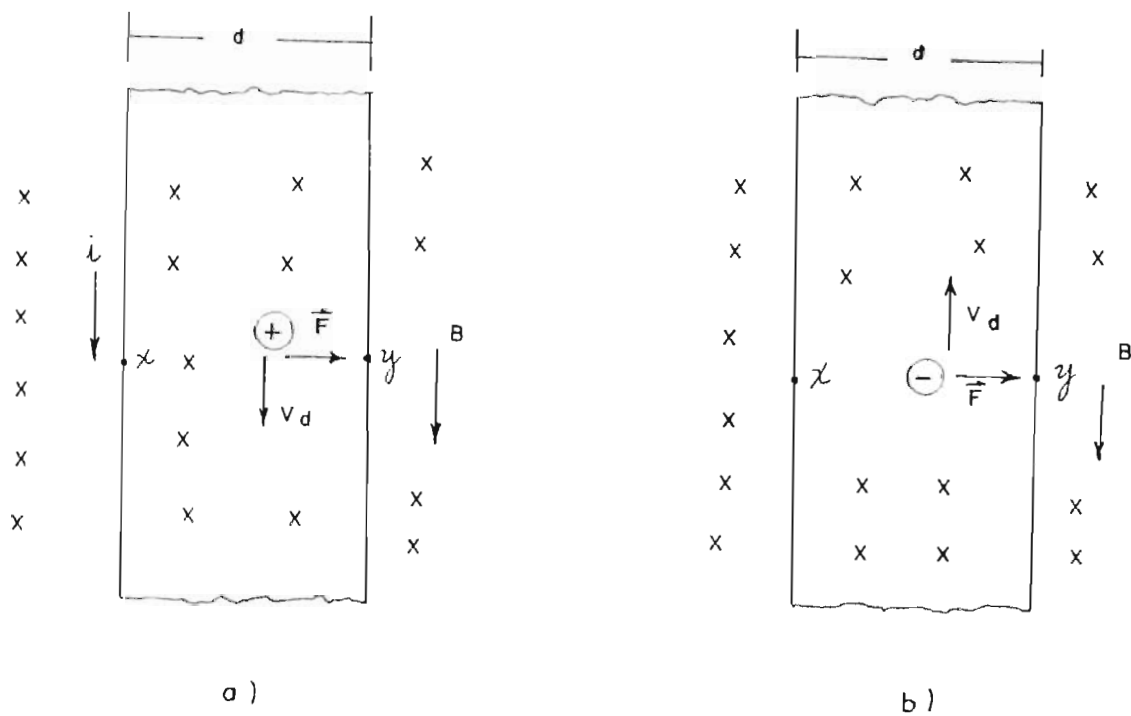


FIG 5

Figura nº 5 que ilustra el efecto Hall y la determinación del signo de los portadores de carga en un conductor.

El signo de los portadores de carga queda establecido por el signo de ésta diferencia de potencial Hall. Si los portadores de carga son positivos, el punto B estará en un punto de mayor potencial que el punto A y si son negativos sucederá lo contrario, experimentalmente se encuentra que los portadores de cargas son negativos.

Para explicar el efecto Hall se supone que los portadores de carga se mueven a lo largo de la tira con una velocidad de arrastre; la fuerza magnética desviadora hace que éstos se desvíen hacia el borde derecho de la tira y está dada por  $\vec{F} = q \vec{v}_d \times \vec{B}$ .

Los portadores de carga no se acumulan en el borde de la tira, debido a que al desviarse, el corrimiento de la carga da lugar a un campo eléctrico transversal, por el efecto Hall que obra dentro del conductor, oponiéndose al arrastre lateral de los portadores. Este campo eléctrico llamado de Hall es otra manifestación de la diferencia de potencial.

Los experimentos muestran que en los metales la diferencia de potencial del efecto Hall es negativo por lo tanto los portadores tienen signo negativo.

Aún cuando en los metales los portadores de carga son los electrones, en los electrólitos pueden ser iones positivos y negativos, para asignar las direcciones de las corrientes, se necesita adoptar una convención. Por simplicidad y para establecer una uniformidad algebraica, se supone que todos los portadores de carga son positivos y se dibujan las flechas de corriente en el sentido en que se moverían tales cargas. Si los portadores son negativos, entonces se moverán en sentido contrario a las flechas de corriente; éste es el llamado sentido convencional de la corriente. Aunque se sabe, por el efecto Hall y otros experimentos, que realmente los portadores de --carga son negativos en los metales.

La velocidad con que las cargas se mueven a través de un conductor depende de varios factores como son:

- a) El tipo de material conductor
- b) La temperatura
- c) El voltaje aplicado

Si se aplica una misma diferencia de potencial a los extremos de una barra de cobre y una barra de otro material, se producen corrientes muy diferentes; ésta diferencia se debe a una característica de cada material, la cual es la resistencia, definida por la relación  $R = \frac{\mathcal{E}}{i}$  y es una medida de la oposición que ofrece el material al movimiento de cargas a su través.

De manera general podemos decir que la resistencia aumenta, al aumentar la temperatura en los conductores metálicos y disminuye en ciertos intervalos de temperatura, en las disoluciones.

El voltaje aplicado determina la cantidad de corriente que circulará a través de un conductor, según la Ley de Ohm  $\mathcal{E} = iR$  el potencial es directamente proporcional a la corriente que circula.

Si consideramos un conductor cilíndrico de sección trans-

versal  $\Lambda$ , longitud  $l$  y que transporta una corriente  $i$ , si las secciones transversales del cilindro son superficies equipotenciales, la intensidad del campo eléctrico y la densidad de corriente serán constantes en todos los puntos del cilindro y tendrán los valores.

$$E = \frac{\mathcal{E}}{l} \quad \text{y} \quad J = \frac{i}{A}$$

$J$  es la densidad de corriente la cual es un vector que nos caracteriza a un punto del conductor y es la cantidad de corriente que circula por unidad de área de sección transversal.

Una magnitud relacionada con la resistencia es la resistividad; la cual puede expresarse en función del campo eléctrico y la densidad de corriente

$$\rho = \frac{E}{J}$$

según las ecuaciones anteriores, podemos escribir:

$$\rho = \frac{\mathcal{E}/l}{i/A} \quad \text{y} \quad \text{obtenemos} \quad R = \rho \frac{l}{A} . \quad \text{Esta relación}$$

nos muestra que la resistencia de un conductor es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional al área de sección transversal. Experimentalmente es posible conocer la resistencia de un conductor a

plicando una diferencia de potencial variable en sus extremos y midiendo la corriente para cada potencial; si se plotea un gráfico  $\mathcal{E}$  vrs.  $i$  y se obtiene una línea recta; por la ecuación  $\mathcal{E} = iR$  podemos concluir que la resistencia es independiente del voltaje aplicado; suponiendo que la temperatura del conductor es constante en todas las mediciones.

Un conductor obedece la Ley de Ohm si el gráfico  $\mathcal{E} - i$  es rectilíneo. La ecuación  $\mathcal{E} = iR$  no es un enunciado de la ley de Ohm; y la relación  $R = \frac{\mathcal{E}}{i}$  es la definición general de la resistencia sea que el conductor obedezca o no la Ley de Ohm.

Un equivalente microscópico de la relación  $\mathcal{E} = iR$  es  $E = J\rho$  donde  $\rho$  es la resistividad. Un material obedece la Ley de Ohm si el gráfico  $\mathcal{E}$  vrs.  $J$  es lineal y la resistividad es independiente del campo eléctrico y de la densidad de corriente.

Esta ley es una propiedad específica de ciertos materiales y no una ley general.

La resistividad es una medida de la respuesta de la sustancia conductora a un campo eléctrico aplicado. El inverso



de la resistividad se denomina conductividad o conductancia específica (K).  $K = J/E$

Si el eje X es la dirección del campo eléctrico aplicado; escribimos

$$E_x = - \frac{d\mathcal{E}}{dx}$$

y obtenemos  $\frac{I}{A} = K E$  por sustituciones algebraicas llegamos a la expresión:  $\frac{I}{A} = -K \frac{d\mathcal{E}}{dx}$  siendo  $I = \frac{dq}{dt}$  podemos escribir:

$$\frac{dq}{dt} = -K A \frac{d\mathcal{E}}{dx}$$

Esta expresión nos muestra que la corriente eléctrica fluye através de un conductor sólo cuando hay un gradiente de potencial eléctrico en él.

La corriente eléctrica que circula en un circuito eléctrico puede calcularse por el principio de la Conservación de Energía, según el cual, el trabajo eléctrico ( $= \mathcal{E} it$ ) hecho por la fuente de fuerza electromotriz debe ser igual al calor generado por efecto Joule o sea:

$$\mathcal{E} it = i^2 R t \quad \text{de donde obtenemos} \quad i = \frac{\mathcal{E}}{R}$$

Esta expresión también la podemos obtener aplicando el teorema de la trayectoria, que se enuncia: "La suma algebraí-

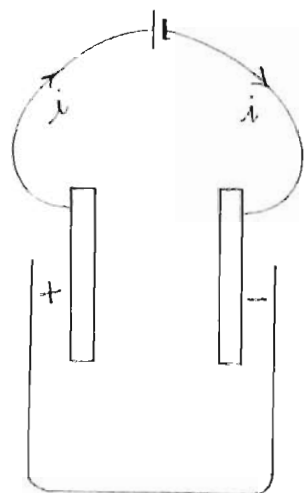
ca de los cambios de potencial que se encuentran al recorrer un circuito completo debe ser cero". Este teorema es una manera de enunciar el principio de conservación de la energía en un circuito eléctrico.

### Circuito Electroquímico.

Considerando la conformación más elemental de un circuito electroquímico, el circuito presenta una sustancial diferencia respecto a un circuito eléctrico simple, el aspecto relevante de identidad lo constituye la presencia de dos fases diferentes integradas al circuito, una la fase sólida conductora y la otra la fase líquida también conductora.

El fenómeno de la conducción en la fase sólida es diferente al de la fase líquida; la fase líquida en el circuito presenta una determinada resistencia que es consecuencia de la naturaleza del solvente, de las sustancias disueltas, de su concentración y la temperatura; éstos factores determinan a nivel de interfase sólido-líquido el aspecto más complejo del fenómeno de conducción de corriente en estos

circuitos.



- 1- Fuente de F.E.M.
- 1' Resistencia interna de la F.E.M.
- 2- Conductor externo metálico
- 3- Electrodo metálico
- 4- Solución conductora (electrólito)

**CIRCUITO  
ELECTROQUIMICO ELEMENTAL**

Fig. No. 6      Circuito Electroquímico Elemental.

### Fase Líquida conductora.

La conducción de corriente es consecuencia de la presencia de especies iónicas en la fase, las cuales son portadoras de la corriente que circula en todo el circuito.

Considerando el circuito de la figura por el cual circula una corriente. En la fase conductora los iones se mueven en la disolución por la acción de un campo electrostático generado entre los electrodos y la solución; el cual se origina por la diferencia de potencial entre los electrodos por el efecto de la F. E. M. aplicada.

La velocidad de los iones a través de la disolución depende de varios factores:

- a) La clase de ión, carga, tamaño
- b) Número o proporción de ellos en la disolución
- c) La concentración de la solución electrolítica
- d) Tipo de solvente
- e) La temperatura
- f) La intensidad del campo eléctrico aplicado

Los rozamientos y choques de los iones transforman parte

de la energía eléctrica en energía calorífica por efecto Joule; el electrólito se comporta entonces como resistencia eléctrica; una parte de la fuerza electromotriz aplicada se gasta en vencer esa resistencia. Considerando dos soluciones de diferente concentración, el número de iones presentes en la solución electrolítica de mayor concentración será más alto que en la solución diluida, por tanto el número o frecuencia de colisiones de las especies iónicas entre sí, y con las paredes del recipiente que la contiene aumentará; de manera que, si la resistencia de la solución es proporcional al calor disipado por efecto Joule, podemos concluir que una solución concentrada ofrece mayor resistencia al paso de corriente eléctrica.

La migración iónica además de involucrar transferencia de electricidad, involucra transferencia de materia de una a otra parte del conductor, aunque éste transporte no altera la electroneutralidad de la solución, ya que las cargas que circulan por todo el circuito no pueden acumularse en ninguna región de éste. El flujo de corriente en los conductores electrolíticos va siempre acompañado de cambios químicos en los electrodos, estos cambios son característicos y específicos de las sustancias que componen la fase líquida con-

ductora y los electrodos.

Tal como hemos venido expresando, la intensidad de la corriente eléctrica que circula a través de un conductor electrolítico depende de varios factores como son la diferencia de potencial entre los electrodos, la temperatura, la concentración del electrólito y la presión ejercida por los gases que evolucionan en las regiones electródicas como productos.

La diferencia de potencial aplicada entre los electrodos, origina un campo electrostático entre ellos; que causa el movimiento de las especies iónicas presentes en la solución, cuanto mayor sea el valor de ésta diferencia de potencial será mayor la velocidad con que los iones se desplazan.

Considerando la ley de difusión de Graham la velocidad con que un ión se mueve en un medio dado, es inversamente proporcional a su masa; además este movimiento iónico obedece a las leyes de la electrostática, o sea que éstos se dirigen a su respectivo electrodo. Estas variables también influyen en los iones provenientes del solvente, ya que en el seno de la disolución todos los iones presentes se moverán hacia el

electrodo de carga opuesta a ellos de manera que habrá una -  
competencia para descargarse lo cual será determinado por -  
los potenciales de descarga de cada uno de ellos.

La influencia de la temperatura está en proporción directa -  
con la velocidad de los iones y ya que éstos son los respon-  
sables de la conducción de la corriente en el seno de la --  
reacción, considerando los factores mencionados anteriormen-  
te podemos decir que la intensidad de la corriente se incre-  
mentará al aumentar la temperatura de una solución.

La tercera unidad teórica trata exclusivamente aspectos que  
involucran la conducción de la corriente por conductores --  
electrolíticos.

### TERCERA UNIDAD TEORICA

Con el fin de obtener un conocimiento más amplio del fenómeno de conducción electrolítica y de los factores que influyen en él, debemos considerar cuidadosamente algunos de los hechos fundamentales con relación a la conducción de la corriente a través de la disolución.

En primer lugar consideramos que una sustancia iónica al disolverse en un solvente apropiado, (en el caso particular se trabajará con disoluciones acuosas), se disocian en sus iones -cationes y aniones- como se sabe éstas son partículas cargadas positiva o negativamente.

No todas las sustancias iónicas producen la misma clase y número de iones, estos son característicos del compuesto iónico en cuestión ya que dependiendo de la sustancia que provienen pueden variar en las siguientes características:

- 1) La carga
- 2) El radio iónico
- 3) La movilidad iónica
- 4) La masa
- 5) El volumen



Cuando aumenta la concentración el número de especies iónicas en la solución es mayor, según lo mencionado en la segunda unidad teórica Pag. 48 la resistencia de la solución al paso de la corriente ( la cual es transportada por los iones) se origina por los rozamientos y choques de los iones entre sí, considerando éstos aspectos podemos decir que la resistencia de una disolución es proporcional a la concentración; suponiendo una temperatura constante de la disolución durante el paso de la corriente, según la Ley de Ohm.

Sin embargo al variar la temperatura la resistencia de la solución se verá afectada.

En el ejemplo siguiente se muestran dos soluciones de igual concentración y naturaleza.

Al aplicar la misma diferencia de potencial a las dos soluciones, se observa que la intensidad de corriente que circula es diferente.

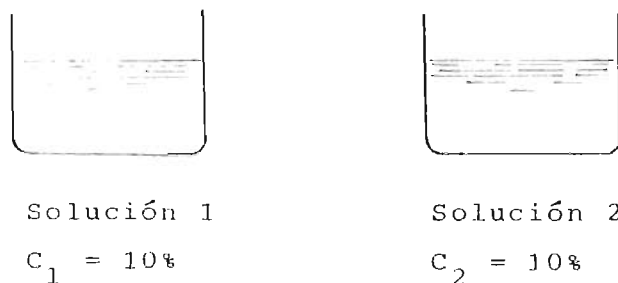


FIG. 7

Si  $T_1$  es la temperatura de la solución 1 y  $T_2$  la de la solución 2 y  $T_1 > T_2$ , la resistencia será menor para solución 1 que la solución 2, ya que la temperatura favorece la movilidad iónica, disminuye la viscosidad del solvente y por consiguiente los rozamientos de los iones entre sí disminuye por tanto la conductividad aumenta. Entonces se cumple que la resistencia de una solución es inversamente proporcional a la temperatura.

En general no todos los iones tienen la misma velocidad en las mismas condiciones, por lo que si la corriente es transportada por ellos es de esperar que los iones más rápidos transporten más corriente que los más lentos en el mismo tiempo. La relación entre la velocidad del ión y la fracción de corriente que transportan se puede obtener de la siguiente manera:

Considerando un electrólito que proporciona dos clases de iónes, cationes y aniones y sean:

<u>Cationes</u>	<u>Aniones</u>
$n_{\oplus}$ = No. de cationes	$n_{\ominus}$ = No. de aniones
$v_{\oplus}$ = Velocidad	$v_{\ominus}$ = Velocidad
$z_{\oplus}e$ = Su carga	$z_{\ominus}e$ = Su carga

La cantidad de electricidad transportada por los cationes en un segundo será:

$$I(+)=n_{\oplus} v_{\oplus} z_{\oplus} e$$

y la transportada por los aniones en el mismo tiempo

$$I(-)=n_{\ominus} v_{\ominus} z_{\ominus} e$$

por lo tanto la corriente total será la suma de éstas dos fracciones.

$$I_T = I(+)+I(-) \text{ e igual a}$$

$$I_T = n_{\oplus} v_{\oplus} z_{\oplus} e + n_{\ominus} v_{\ominus} z_{\ominus} e$$

Por el principio de electroneutralidad la disolución debe ser electricamente neutra a pesar del paso de corriente a través de ella, es decir se cumple que:

$$n_{(+)} z_{+} e = n_{(-)} z_{-} e \text{ y podemos escribir:}$$

$$I_T = n_{(+)} z_{(+)} e v_{(+)} + n_{(-)} z_{(-)} e v_{(-)}$$

$$I_T = n_{(+)} z_{(+)} e [v_{(+)} + v_{(-)}].$$

La fracción de corriente transportada por los cationes y los aniones respectivamente será:

$$t_{(+)} = \frac{I_{+}}{I_T} = \frac{v_{(+)}}{v_{(+)} + v_{(-)}} \quad \text{y} \quad t_{(-)} = \frac{I_{(-)}}{I_T} = \frac{v_{(-)}}{v_{(+)} + v_{(-)}}$$

donde  $t_{(+)}$  y  $t_{(-)}$  se les conoce también con el nombre de índice de transporte.

Existen varias características que se observan repetidamente y sin excepción en los experimentos de conductividad de las disoluciones estos son:

- 1- Después de un cierto tiempo de realizar el experimento, ha salido de la disolución por el ánodo un número de cargas igual a las que penetraron por el cátodo.
- 2- A pesar de que la concentración de electrólito pueda variar de un lugar a otro de la disolución a medida que la corriente fluya a su través, la electroneutralidad se mantiene en toda la disolución. En otras pala

bras las cantidades individuales de cargas positivas y negativas de la disolución son las mismas.

- 3- En tanto que las concentraciones de todas las especies iónicas de la disolución permanecen constantes, la corriente eléctrica es directamente proporcional al potencial aplicado. De este modo la Ley de Ohm se cumple para las disoluciones de concentración constante.

#### Conductancia de una Solución Electrolítica.

La conductancia (L) es la relación entre la intensidad de la corriente eléctrica y el potencial aplicado, se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{I}{\mathcal{E}} = L$$

En química se prefiere hablar normalmente de la conductancia de una disolución que de su resistencia, a pesar de que no existe ninguna diferencia fundamental entre estos conceptos, el termino conductancia parece más apropiado desde el punto de vista de la química.

### Determinación de la Conductancia.

La conductancia puede determinarse utilizando una celda de conductividad como la de la figura.

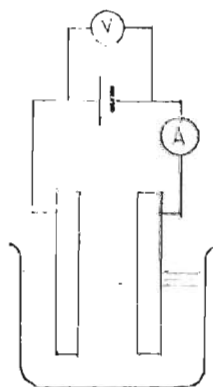


FIG. 8

### CIRCUITO ELECTROQUIMICO

La cual contiene la disolución electrolítica y se aplica una diferencia de potencial a través de la disolución con la ayuda de los electrodos metálicos, el valor de la diferencia de potencial aplicada se lee en la escala del voltímetro. La diferencia de potencial a través de la celda produce un flujo de corriente  $I$  a través de la disolución la cual se lee en el amperímetro.

Al trazar el gráfico concluimos que la corriente eléctrica  $I$ , es directamente proporcional al potencial aplicado, es -

decir:

$$i \propto \mathcal{E} \quad \text{ó} \quad i = L\mathcal{E}$$

La constante de proporcionalidad  $L$  es la conductancia de la solución, la cual puede obtenerse de la pendiente del gráfico. El valor real de la Conductancia depende de varios factores como son:

- 1) Las dimensiones de la celda de conductividad
- 2) El área de la sección de los electrodos
- 3) La distancia de separación entre los electrodos
- 4) Las distintas concentraciones de las especies iónicas presentes en la disolución.

El recíproco de la conductancia es la Resistencia  $R$ , que es la constante de proporcionalidad definida en la Ley de Ohm. Entonces se tiene que:

$$\mathcal{E} = \frac{i}{L} \quad \Rightarrow \quad i = \mathcal{E}L$$

Si consideramos dos planos en el seno del electrólito, separados por un gradiente de potencial  $\frac{d\mathcal{E}}{dl}$ ; los aniones se moverán a través de dichos planos en el sentido del gradiente -

de potencial positivo y los cationes lo harán inversamente. Si la corriente ha estado pasando un tiempo  $t$ , la cantidad de electricidad llevada por los aniones será  $I_a t$  y la llevada por los cationes  $I_c t$ , si los equivalente gramo de aniones que han atravesado estos planos son:  $C_a$ ; y  $C_c$  los equivalentes de cationes que han pasado en sentido inverso; la cantidad de electricidad transportada por ellos será  $FC_a$  y  $FC_c$  respectivamente; donde  $F = 96500 \frac{\text{coul}}{\text{eq.gr}}$

El número de equivalentes que atraviesan estas superficies - en un tiempo dado  $t$ , se puede expresar en función del área - de ésta superficie  $S$ , del gradiente de potencial  $\frac{d\mathcal{E}}{dl}$  y de la concentración en equivalentes por litro  $C$ ; tanto para aniones como para cationes.

$$C_a = V_a C_s \frac{d\mathcal{E}}{dl} t \quad \text{y} \quad C_c = V_c C_s \frac{d\mathcal{E}}{dl} t$$

Donde  $V_a$  y  $V_c$  son las velocidades de los iones.

Expresando la corriente transportada por los iones como  $I_c$  --  $FC_c/t$ , tenemos:

$$I_c = \frac{FC_c}{t} = I_c C_s \frac{d\mathcal{E}}{dl}$$



$$I_a = \frac{FCa}{t} = LaCS \frac{d\epsilon}{dl}$$

$L_c$  y  $L_a$  son las conductividades iónicas equivalentes; de estas ecuaciones anteriores podemos deducir que :

$$L_c = FV_c \quad \text{y} \quad L_a = FV_a$$

Cuando el área de sección transversal y el gradiente de potencial son la unidad, obtenemos otra magnitud llamada conductividad específica ( $K$ ) y se define como el valor de la intensidad de corriente  $I$  en las condiciones mencionadas.

$$K = F (V_a + V_c) = (L_a + L_c) C$$

Y la conductividad equivalente de la disolución del electrolito se expresa:

$$\Lambda = \frac{K}{c}$$

Todas las expresiones anteriores son válidas únicamente para disoluciones muy diluídas y suponiendo que los iones no interfieren eléctricamente entre sí, lo que no es absolutamente cierto; pero para tener una idea de los fenómenos en estu

dio es que se hace el tratamiento aproximado que se menciona.

Se ha comprobado que la conductividad varía hasta un valor límite con la concentración; ésta conductividad límite se denomina conductividad equivalente a dilución infinita y es igual a la suma de las conductividades equivalentes a dilución infinita de los iones que integran la dilución y por lo tanto depende de la naturaleza de los mismos.

## CAPITULO II

COMPROBACION DE LA LEY DE FARADAY,  
COULOMBIMETROS.

## CONSIDERACIONES GENERALES.

Como vimos en la Sección Anterior, todos los conductores son de naturaleza metálica o electrolítica. Desde el punto de vista de la electroquímica, una buena proporción de los fenómenos más importantes ocurren cuando la corriente eléctrica pasa de un tipo de conductor a otro; puesto que en ese punto, el tipo de conductor puede cambiar, ya sea de iones a electrones o viceversa. Es evidente que en ese punto existe una frontera o límite, el paso de la corriente a través de una frontera metálica electrolítica genera o da como resultado reacciones químicas; o sea que, el electrólito sufre un proceso de descomposición en el cual los iones se separan por acción de un campo electrostático, este fenómeno se conoce como electrólisis; en este proceso se generan cambios característicos en cada una de las partes que forman el circuito electroquímico, estos cambios dependen de la naturaleza del electrólito, el tipo de electrodos utilizados, la densidad de corriente, la temperatura y el tiempo que ésta circula además de las propiedades fisicoquímicas del electrólito.

Las reacciones que ocurren en los sistemas electroquímicos son siempre de oxidación-reducción, esto significa que - la parte del circuito donde tiene lugar la reacción o reac

ciones químicas deja de ser homogéneo, a esta sección del circuito se le denomina corrientemente celda electrolítica.

Los iones en solución quedan sometidos a las fuerzas que ejerce el campo eléctrico en el seno del líquido y entre los electrodos sobre las cargas eléctricas que poseen, - los iones positivos son conducidos en el sentido del campo, es decir hacia el cátodo y los negativos en dirección opuesta hacia el ánodo según la figura lo muestra.

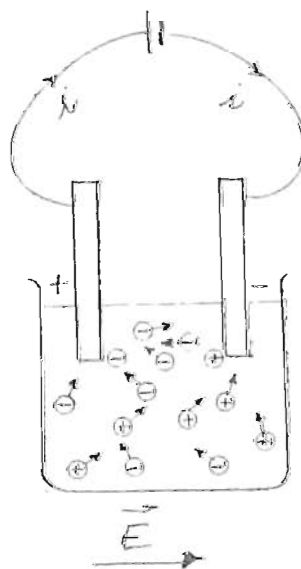


FIG. 9

Debido a esto es que los iones positivos se les llama ca-  
tiones y a los negativos aniones.

Los aniones ceden los electrones que retuvieron al disociarse cuando tocan el ánodo y los cationes recobran los que cedieron en la disociación cuando tocan el cátodo, en esa forma el ánodo recibe electrones de la solución y el cátodo los está suministrando a la misma, estableciéndose un circuito eléctrico formado por dos secciones, un tramo conductivo (conductores metálicos) y otro convectivo (conductor electrolítico).

La convección es una forma de propagación de calor que se produce por el movimiento real, de la sustancia calentada de un lugar a otro, siendo este movimiento resultado de las diferencias de densidad entre las regiones calientes y frías. Análogamente, este concepto puede aplicarse a la conducción de energía eléctrica resultado del movimiento real de los iones de un lugar a otro debido a una diferencia de potencial.

En los elementos de la celda (generador, conductores, etc.) los electrones se mueven entre los átomos que forman la estructura; en la solución aparece una doble corriente de convección de iones y no de electrones. A medida que los iones se neutralizan, nuevas moléculas se disocian para mantener el equilibrio entre moléculas y iones disueltos, existe

una acumulación de iones en las regiones electródicas, - cuando se descargan los iones reaccionan químicamente, estas reacciones se conocen como reacciones secundarias las cuales pueden ser de primero, segundo, tercer, etc., orden y pueden originarse por la reacción de los iones entre sí, con los electrodos, con el disolvente u otras sustancias disueltas en la solución.

Estas reacciones resultan en sentido general en el incremento o disminución de las valencias positivas y negativas de las especies iónicas presentes.

#### LEYES DE FARADAY.

En este punto es necesario discutir la relación existente entre la electricidad que fluye a través de la frontera metal-electrólito en una celda electrolítica y el cambio químico producido.

Esta relación fué estudiada por Michael Faraday en 1833, llegando a enunciar las siguientes leyes:

- La magnitud del efecto químico en equivalentes químicos es la misma en cada una de las fronteras metal-electrólito y está en proporción directa a la cantidad de electricidad que circula.
- Cuando ha circulado la misma cantidad de electricidad por diferentes celdas electrolíticas, las masas descompuestas en las celdas o depositadas en los electrodos son directamente proporcionales a los equivalentes químicos y a los equivalentes electroquímicos.

Equivalente químico, es sinónimo de peso de combinación o sea el peso de un elemento o radical que se combinará con un peso atómico de una sustancia; en otras palabras el equivalente químico para una valencia determinada de un átomo, radical o molécula es el cociente del peso atómico o peso molecular entre dicha valencia.

El equivalente electroquímico de una sustancia expresa la cantidad de materia que deposita o descompone la unidad de cantidad de electricidad, cuando circula por un baño electrolítico.



### COULOMBIMETROS.

La cantidad de electricidad que circula a través de un dispositivo electroquímico puede medirse utilizando una celda electrolítica, la cual se dispone de tal forma que el cambio que tiene lugar en los electrodos puede ser determinado por análisis químicos, ésta celda recibe el nombre de Coulombímetro, los cuales se fundamentan en las leyes de Faraday.

Según Faraday, cuando 96500 Coulómbios atraviezan una solución electrolítica se deposita una masa de cada sustancia igual a su equivalente químico.

La magnitud de la reacción nos dá a conocer el número de Coulombios que se han invertido para la misma, ya que éstos Coulómbios son los mismos que se han gastado en la reacción problema.

Los Coulombímetros consisten esencialmente en una celda electrolítica testigo puesta en serie en el circuito, en la cual tiene lugar una reacción electroquímica perfectamente conocida; los más usados son el Coulombímetro de platino, el de yodo, de cobre y el de agua.

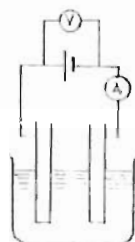
PARTE EXPERIMENTAL.FLUJOGRAMA DE TRABAJO PRACTICO.

Determinación de la cantidad de sustancia que reacciona por el paso de la corriente.

La cantidad de sustancia que se deposita en los electrodos y se descompone en la solución es proporcional a la corriente que ha circulado por la misma.

a) Pesar los electrodos previamente limpios y secos.

b) Armar la celda como se muestra en la figura:



CIRCUITO  
ELECTROQUIMICO

Solución — (62.5 g para  
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  500 ml solución)

$\text{H}_2\text{SO}_4$  — 25 gm

Etanol. — 25 gm

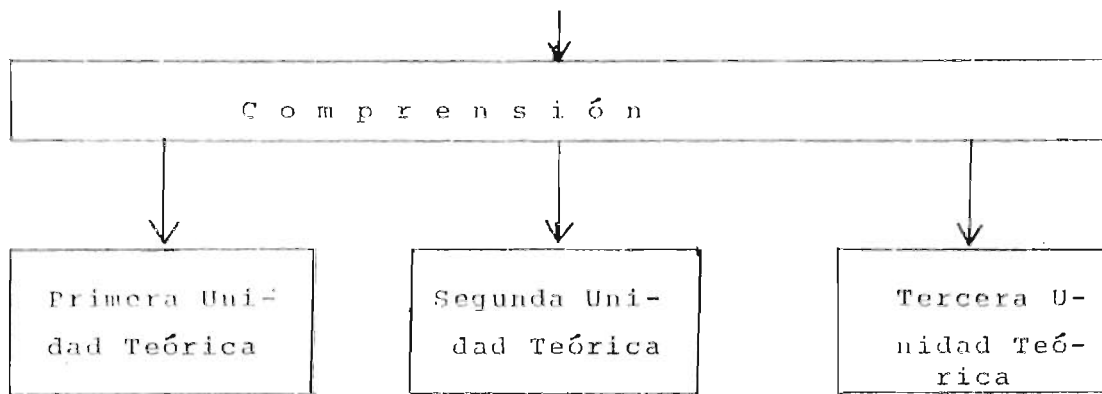
c) Tomar las siguientes mediciones:

1) Intensidad de corriente a intervalos de 10 minutos, durante 70 minutos.

2) Pesar los electrodos después de la electrólisis.

Tabulación y tratamiento de datos obtenidos.

Conclusiones sobre el fenómeno en estudio.



DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO.

Se desarrolló el experimento, montando una celda electrolítica tal como se muestra en el Flujograma.

Se determinaron las masas de los electrodos antes y después de la electrólisis los cuales fueron cuidadosamente limpiados, se sumergieron en una solución de ácido acético y cloruro de sodio.

Se tomaron lecturas de la intensidad de corriente a intervalos de 10 minutos durante 60 minutos.

MATERIAL Y EQUIPO EMPLEADOS.

- Bateria de 1.5 voltios
- Porta pilas
- Balanza analítica Marca Metler
- 1 Multitester Marca Sanwa
- Electrodos de cobre de dimensiones 4.1 X 4.4 cm<sup>2</sup>,  
4.29 X 4.6 cm<sup>2</sup> y 3.8 X 5.2 cm<sup>2</sup>
- 1 Beaker de 600 ml
- Conectores metálicos tipo cocodrilo

REACTIVOS EMPLEADOS.

- Agua destilada
- Sulfato de cobre pentahidratado Merck
- Etanol A. R. Merck
- Acido sulfúrico A. R. Merck

## TABULACION DE DATOS

TABLA N° 7

CORRIENTE INICIAL 1.75 Amp.

$t \times 10^2$ (seg)	$i$ (Amperios)	Logaritmo $i$
3	0.183	-0.73
6	0.178	-0.75
9	0.173	-0.76
12	0.168	-0.77
15	0.164	-0.785
18	0.161	-0.79
21	0.158	-0.80
24	0.155	-0.81
27	0.153	-0.82
30	0.152	-0.82

PESO DE LOS ANODOS ANTES DE LA ELECTROLISIS: 28.2962 g

PESO DEL CATODO ANTES DE LA ELECTROLISIS : 14.2715 g

PESO DE LOS ANODOS DESPUES DE LA ELECTROLISIS:

27.0830 g  $\Delta m = 1.2132$  Eq de Cu = 0.03618

PESO DEL CATODO DESPUES DE LA ELECTROLISIS:

15.4650 g  $\Delta m = 1.1935$  Eq de CU = 0.037

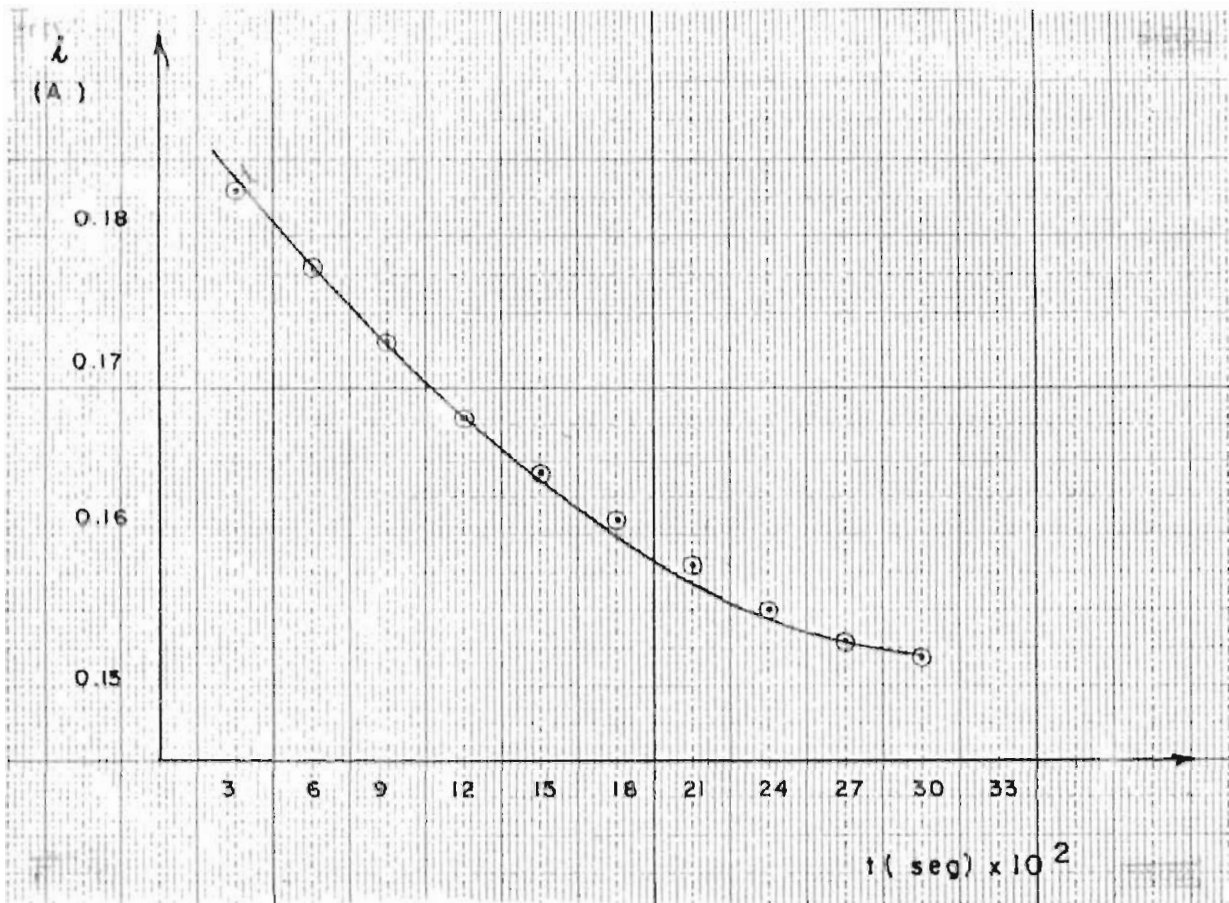


GRAFICO INTENSIDAD DE CORRIENTE vs. TIEMPO  
SEGUN DATOS EXPERIMENTALES DE LA TABLA 7.

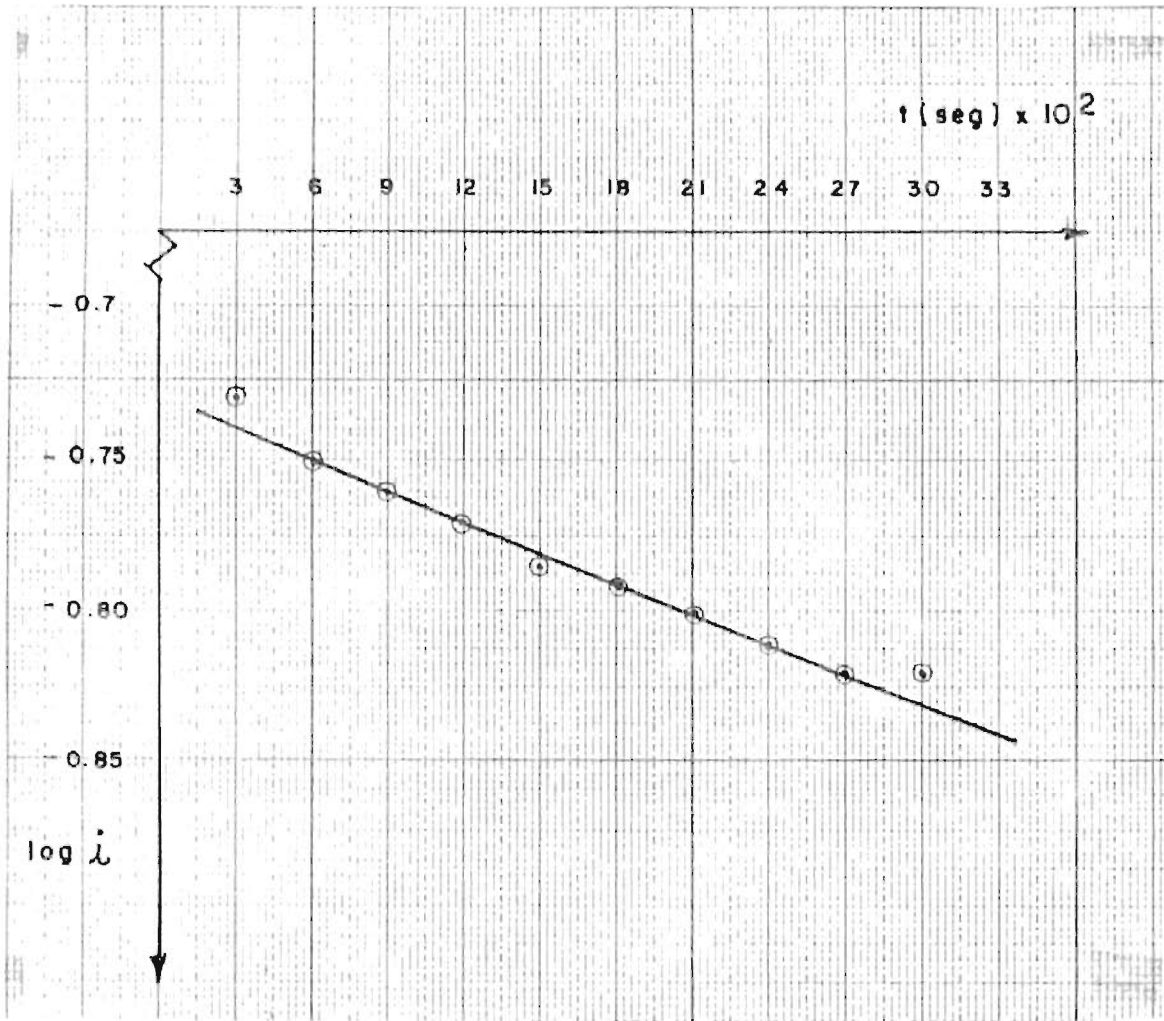


GRAFICO LOGARITMO DE  $\dot{\lambda}$  vs. TIEMPO SEGUN  
 DATOS EXPERIMENTALES DE LA TABLA 7.



SUGERENCIAS PARA DISCUSION.

- 1- ¿Existe algún cambio en la lámina de cobre que fué usada como cátodo?
- 2- ¿Qué sucedió?
- 3- ¿Existe algún cambio visible en la apariencia del ánodo?
- 4- ¿Ocurrió algún cambio en la masa del ánodo, cátodo, estos resultados, verifican su hipótesis?
- 5- ¿Cómo compara la masa perdida por el ánodo con la masa ganada por el cátodo?
- 6- ¿Cuáles iones son atraídos hacia el cátodo?
- 7- ¿Cuáles iones son atraídos hacia el ánodo?
- 8- ¿Existe alguna explicación para el hecho de que no todos los iones se depositan en el cátodo o se oxidan en el ánodo?

- 9- ¿Cuál podría ser la causa de la diferencia en la eficiencia anódica y catódica?
- 10- De acuerdo al criterio de reversibilidad e irreversibilidad termodinámica. ¿Cómo clasificaría la celda empleada en el experimento?
- 11- ¿Considera usted, que el potencial aplicado a la celda entre los electrodos es el potencial de dicha celda?
- 12- En base a sus observaciones, podría plantear las reacciones electródicas y la reacción global de la celda?

COMPRESION DEL FENOMENO.

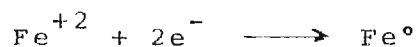
PRIMERA UNIDAD TEORICA.

Para la comprensión de la Ley de Faraday, es necesario considerar los términos Equivalente Químico y Cantidad de Electricidad.

La expresión equivalente químico, puede considerarse en ésta relación como sinónimo de peso de combinación o sea el peso de un elemento o radical que se combinará con un peso atómico. En general, un equivalente químico de una sustancia representa el número de gramos de la misma involucrados en un cambio de una unidad de valencia durante una reacción química o electroquímica y este valor depende de la naturaleza de la reacción.

$$\text{N}^{\circ} \text{ equivalente} = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de gramos}}{\text{cambio en unidad de valencia}}$$

Por ejemplo en la reducción del hierro del estado de oxidación de hierro II a hierro metálico.



Involucra un cambio de valencia de dos; un equivalente químico del hierro en éste caso es un medio del peso atómico. Por otro lado en la oxidación de Hierro (II), a Hierro (III), representado por la ecuación:



Requiere un cambio de valencia de 1, por lo tanto el equivalente químico del hierro será igual al peso atómico.

La proporción o cantidad de electricidad es medida en Coulombios, los cuales son el producto de la intensidad de corriente (amperios) y el tiempo (segundos).

$$q = It$$

en donde:

q = carga de Coulombios

t = unidad de tiempo en segundos

I = intensidad de la corriente

El amperio se define en el sistema internacional, como la cantidad de corriente la cual cuando pasa a través de una solución acuosa de nitrato de plata bajo condiciones definidas, que se describirán posteriormente, deposita plata a la velocidad de 0.00111800 gm por segundo.

Para medir la corriente en éstos términos se utiliza el

Coulombímetro o voltámetro de plata.

Una consideración que mostrará que la Ley de Faraday, - sigue directamente cumpliéndose respecto a la conducción en conductores metálicos y electrolíticos es la siguiente:

Si  $e^-$  es la magnitud de la carga en un electrón expresada en coulombios y N el número de electrones liberados o absorbidos cuando un equivalente químico de una sustancia reacciona en un electrodo, el producto  $Ne^-$  es la cantidad total de electricidad (F) por equivalente de sustancia reaccionando en el electrodo.

$$F = Ne^-$$

en donde:

N = número avogadro de electrones liberados

o absorbidos

$e^-$  = la carga del electrón

F = constante conocida como Faraday

Si cada ión de una sustancia univalente transporta una unidad de carga, N deberá ser el número de átomos en un átomo-gramo o de moléculas en una molécula-gramo, este número es una constante universal conocida como número

de Avogadro.

La cantidad  $F$  es conocida como Faraday, la cual es una constante y cuyo valor es aproximadamente equivalente 96500 coulombios. Si un Faraday circula a través de un sistema de equivalente químico de sustancia reacciona en cada frontera metal-electrolito.

Se ha comprobado que 96500 coulombios depositan un equivalente-gramo de cualquier sustancia.

Para una diferente cantidad de electricidad:

$$q = FN$$

en donde:

$q$  = cantidad de electricidad en coulombios

$N$  = Número de equivalentes químicos

$F$  = Faraday

#### TIPOS DE COULOMBIMETROS.

Como ya hemos mencionado cualquier instrumento diseñado para medir una cantidad de electricidad por la determinación de su efecto electroquímico, es llamado Coulombí

metro.

Existen muchos tipos de Coulombímetros propuestos, pero discutiremos únicamente aquellos que presentan exactitud o que son convenientes en su uso práctico.

#### EL COULOMBIMETRO DE PLATA.

Consiste esencialmente en un Crisol de platino como cátodo y un ánodo de plata, con una solución de nitrato de plata como electrólito, el ánodo se encuentra rodeado por una vasija de material cerámico, poroso, para evitar la contaminación del electrólito por partículas provenientes de la desintegración del ánodo y constituya un factor de error. Se han efectuado muchas investigaciones cuidadosas de éste coulombímetro, tomando en cuenta que ha sido empleado para la determinación de patrones de unidades tales como el amperio internacional y el Coulombio. Es considerado como el más exacto y preciso de los coulombímetros.



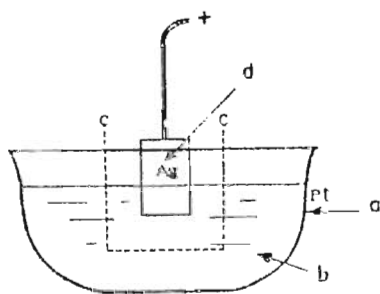


FIG. 10

Diagrama de un Coulombímetro de plata,

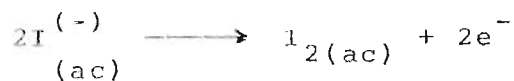
- a) Crisol de platino que sirve como cátodo
- b) Solución de nitrato de plata
- c) Vasiija de material poroso
- d) Lámina de plata metálica que sirve como ánodo.

#### EL COULOMBIMETRO DE YODO.

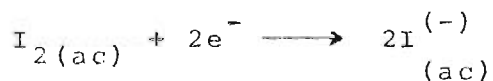
Tiene una precisión similar a la del coulombímetro de plata, sin embargo es más complejo y difícil de manipular, requiere soluciones cuidadosamente estandarizadas, su principal importancia consiste en su uso para la determinación del valor del Faraday. Como se mues

tra en la figura este coulombímetro consiste en dos tubos verticales conteniendo los electrodos, conectados entre sí mediante un tubo en V, este puede ser alimentado o descargado mediante dos tubos laterales con sus correspondientes llaves, los electrodos son de lámina de platino-iridio y las soluciones estandarizadas de yoduro de potasio y de yodo en yoduro de potasio concentrados. Verificándose las siguientes reacciones en las regiones electrónicas.

En el ánodo:



En el cátodo:



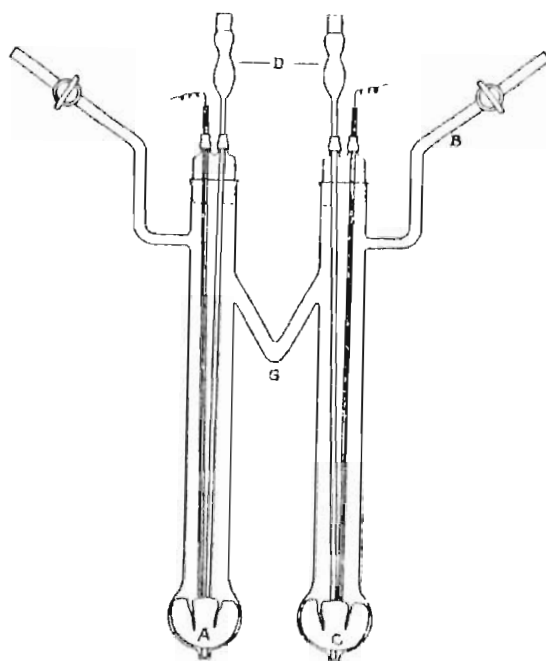


FIG. II

COULOMBIMETRO DE YODO

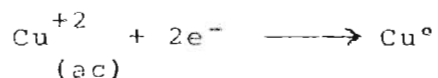
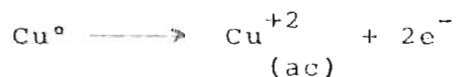
en donde:

- A = ánodo
- B = Tubos laterales para carga y descarga de las soluciones electródicas
- C = Cátodo
- D = Tubo para llenar los electrodos con solución
- G = Tubo en V que une los electrodos

EL COULOMBÍMETRO DE COBRE:

Este coulombímetro se construye fácilmente utilizando un recipiente que contiene la solución de sulfato de cobre como el electrólito y sumergidas en él, los electrodos de cobre metálico, distribuidos de la siguiente forma:

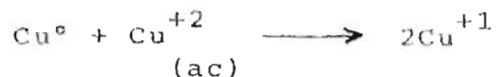
El cátodo se coloca entre dos ánodos, y al cerrar el - circuito el cobre se deposita en el cátodo, verificándose una disminución en el peso del ánodo de acuerdo con las reacciones:



Se obtienen buenos resultados utilizando una solución - compuesta por 125 g de sulfato de cobre pentahidratado, 50 gm de ácido sulfúrico concentrado y 50 g de etanol a forado a un litro.

El coulombímetro de cobre, está sujeto a varias fuentes de error como se ha demostrado por el trabajo de: Ri- chards, Collins y Heimrod; estos investigadores encontra- ron que una solución ácida de sulfato de cobre **disuelve**

el cobre metálico de acuerdo con la reacción.



esto causa una disminución en peso del electrodo. Por otro lado un electrodo de cobre que se sumerge en una solución neutra de sulfato de cobre, gana peso debido a que el sulfato de cobre I formado se hidroliza y precipita en la placa óxido cuproso como se indica en las siguientes reacciones:



Esta fuente de error se supera por la adición de ácido sulfúrico al electrólito aunque no puede ser eliminada.

Se ha encontrado que la temperatura influye en la velocidad de reacción de formación de Cobre + 1, este factor de error puede reducirse manteniendo a baja temperatura la solución.

La adición de etanol al electrólito disminuye su acción disolvente en los electrodos. El área de los electrodos influye también en los resultados obtenidos con este coulombímetro, ya que la velocidad de disolución del cobre varía directamente con relación al área de las -

placas.

La figura muestra un coulombímetro de cobre típico, pudiéndose construir usando el material disponible en el laboratorio, tal como se realizó en la parte experimental.

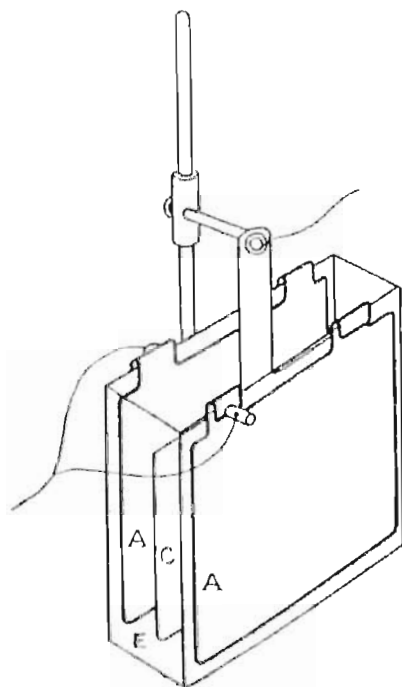


FIG. 12

Coulombímetro de Cobre.

- A = ánodo constituido por placas de cobre metálico
- C = cátodo constituido por hoja de cobre metálico
- E = el electrolito es una solución acidificada de sulfato de cobre.

### EL COULOMBIMETRO DE AGUA.

Se basa en el hecho de que un número dado de soluciones acuosas, cuando son electrolizadas entre electrodos inertes, evolucionan oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo. Esto es posible usarlo como una medida de los coulombios que han circulado, midiendo la pérdida en peso de la solución, el volumen de cualquier gas o los volúmenes combinados de ambos gases. En el tipo más exacto de coulombímetro de agua se miden juntos los volúmenes de oxígeno e hidrógeno gaseosos liberados.

Las siguientes soluciones acuosas han sido utilizadas como electrólitos:

- a) Solución al 10 % ácido sulfúrico
- b) Solución del 10 al 25 % hidróxido de sodio
- c) Solución del 10 al 30 % sulfato de sodio
- d) Solución del 5 al 10 % dicromato de potasio

La magnitud de la reacción química llevada a cabo en todos los coulombímetros descritos, es proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado através de ellos. Según la expresión siguiente:

$$Q = It$$

en donde:

I = Intensidad de corriente

t = Tiempo

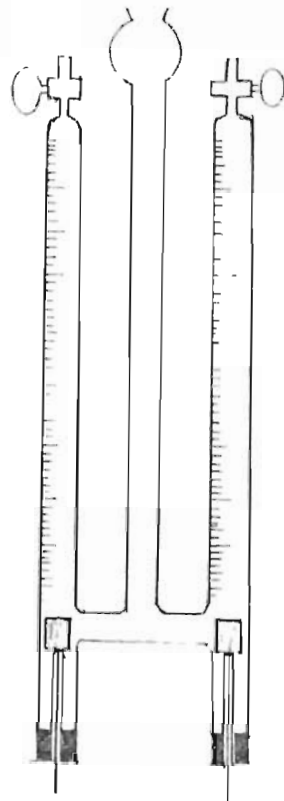


FIG. 13

Coulombímetro de Agua.

En la segunda unidad teórica, se tratan aspectos relacionados con la disociación de las partículas; ya que la conductividad de las disoluciones se basa en éste fenómeno, hay que notar además la diferencia que existe entre los términos disolución y disociación y ionización.



## SEGUNDA UNIDAD TEORICA.

Experimentalmente se ha calculado el grado de disociación de diversos electrólitos en solución acuosa, encontrándose que todas las sales y algunos ácidos y bases se encuentran muy disociadas en iones, las soluciones acuosas de estas sustancias son buenas conductoras de la electricidad. Debido a éstas características y por indicar un alto grado de disociación son llamados electrólitos fuertes.

Existen otras sustancias (algunos ácidos y bases), cuyas solubilidad en agua es muy baja y su comportamiento coligativo indica que están sólo ligeramente disociadas aún a bajas concentraciones, estas soluciones presentan baja conductividad y se les llama electrólitos débiles.

Esta clasificación no es rigurosa, pues existen ciertas sustancias de origen orgánico que de acuerdo al sustituyente que convengan en su estructura, su solución acuosa evidencia un comportamiento intermedio.

Los electrólitos fuertes se subdividen de acuerdo con la carga de los iones que producen; por ejemplo un electrólito que origina dos iones con una sola carga (NaCl), se le llama electrólito tipo I-I, aquel que produce iones -

positivos univalentes y negativos divalentes, será del tipo I-II ( $H_2SO_4$ ), y así sucesivamente.

En ésta clasificación se designa primero la carga de los iones positivos y luego la de los negativos.

Para explicar el hecho peculiar de que la descomposición electrolítica tenga efecto únicamente en los electrodos y no en la masa de la disolución, se plantearon tres teorías.

TEORIA DE LA CADENA DE GROTHUS (1805)

Supuso que el paso de la corriente y los cambios químicos por ella producidos son debidos a las descomposiciones y recomposiciones sucesivas de las partículas de la sustancia disuelta; ésta teoría fué refutada porque según la Ley de Ohm, aplicada a las disoluciones de electrólitos, toda la energía eléctrica se utiliza en vencer la resistencia de la disolución, ya que la intensidad de la corriente que atraviesa un circuito es directamente proporcional a la fuerza electromotriz aplicada, de tal forma que la relación entre éstas dos magnitudes nos dá la resistencia de la disolución; por lo tanto la disociación

de las partículas de la disolución no es promovida por la energía eléctrica que circula en el electrólito.

TEORIA DE CLAUSIUS. (1857)

Según Clausius un electrólito en disolución está disociado en iones, y existe un equilibrio entre los iones y el electrólito no disociado; se supone que en un instante dado solo existe una minúscula proporción de iones libres, los cuales están cargados y por lo tanto se trasladarán hacia los electrodos de carga opuesta, ahí se descargarán y luego se liberan como los productos ordinarios de la electrólisis. Esta teoría explica satisfactoriamente el proceso de la descomposición del electrólito, pero presentaba la limitación de no contar con una expresión matemática cuantitativa para su comprobación.

TEORIA DE ARRHENIUS DE LA DISOCIACION ELECTROLITICA.

En 1887 Arrhenius, planteó una teoría de la disociación electrolítica a fin de explicar el comportamiento de los electrólitos respecto a la alteración de las propiedades coligativas de las soluciones electrolíticas; para ello

partió del principio de que las moléculas de los electrolitos se fraccionan en partículas o iones cargados de electricidad positiva y negativa al disolverse en el agua.

En ésta teoría se considera que no todas las moléculas presentes en la solución, están disociados; sino que se encuentran en forma parcial, encontrándose en equilibrio con moléculas no disociadas de la sustancia; teniendo en cuenta las leyes del equilibrio químico puede anticiparse que la proporción de la disociación varía con la concentración, siendo mayor a concentraciones bajas. Cabe esperar una disociación total en soluciones diluídas al infinito, en otros casos el grado de disociación que presenta el electrólito depende de la naturaleza de la sustancia y de su concentración.

La idea de la disociación parcial la usó Arrhenius, para explicar el comportamiento coligativo de las sustancias electrolíticas, ya que estas propiedades de una solución diluída dependen del número de partículas de soluto presentes en cierta cantidad de solvente sin importar su especie. Si consideramos que una sustancia se

disocia en sus iones entonces incrementa el número de partículas de la solución; si cada ión actúa con respecto a las propiedades coligativas de igual manera que una molécula no ionizada, el aumento en el número total de partículas en la solución debe originar un incremento en los efectos coligativos.

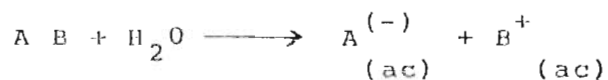
Las principales limitaciones de la teoría de Arrhenius, aplicada a los electrólitos se pueden resumir en las siguientes consideraciones:

En primer lugar, la aplicación de las leyes del equilibrio químico a la disociación parcial, postulada para las soluciones de electrólitos propuesta por Arrhenius, nos muestra que estas son obedecidas solamente por los electrólitos débiles; al no existir concordancia en el grado de disociación determinado por propiedades coligativas y por conductimetría para los electrólitos fuertes.

En segundo lugar, Arrhenius asumía que las soluciones iónicas tenían un comportamiento ideal similar al de soluciones con el mismo número de moléculas neutras. Esta suposición es difícil de mantener considerando las

atracciones electrostáticas las cuales influyen de manera significativa en el movimiento y distribución de los iones en la solución.

Los investigadores han llegado a la conclusión de que los electrólitos fuertes se encuentran totalmente ionizados; aún en concentraciones moderadas y que los valores del grado de disociación calculados dá simplemente una indicación de las fuerzas inter-iónicas que operan en las soluciones.



#### TEORIA DE LAS ATRACCIONES INTER IONICAS DE DEBYE HUCKEL.

En 1923 P. Debye y E. Hückel, publicaron una teoría de la atracción inter-iónica en soluciones diluídas de electrólitos, concuerdan con Arrhenius que los electrólitos fuertes existen en solución en la clasificación mencionada en la Sección anterior ellos mostraron que a causa de las atracciones electrostáticas cada ión positivo de la solución debe estar rodeado por un promedio mayor de iones negativos que de iones positivos, a cada ión negativo le sucede lo contrario, en otras palabras cada ión

se rodea por una atmosfera iónica que tendrá una carga neta opuesta al ión central.

Además demostraron que las propiedades de los electrólitos están determinadas por la interacción del ión central y su atmósfera.

Actualmente el estado de la investigación en éste campo es el siguiente:

La teoría de Arrhenius modificada ligeramente es satisfactoria para explicar el comportamiento de los electrólitos débiles, pero no para los electrólitos fuertes en los cuales el factor predominante son las atracciones inter-iónicas.

La teoría de Debye Hückel, explica las propiedades termodinámicas de las soluciones diluídas, pero no se ha extendido a las concentradas, en las cuales a fin de comprender sus propiedades hay que considerar otros factores aparte de las atracciones inter-iónicas como son las interacciones entre los iones, interacción con el solvente y la modificación del solvente por la presencia de partículas cargadas.

No se ha hecho un estudio profundo de los problemas com  
plejos que se dan en soluciones de electrólitos a altas  
concentraciones.

#### PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LOS ELECTROLITOS.

Como se mencionaba en la sección anterior, existen sus-  
tancias especialmente sales, ácidos inorgánicos y bases  
que al disolverse en agua o un solvente apropiado, ori-  
ginan soluciones que conducen la electricidad en mayor  
o menor proporción y se denominan electrólitos, los cu  
les presentan propiedades coligativas de descenso de -  
presión de vapor, aumento del punto de ebullición, des-  
censo del punto de congelación, los efectos coligativos  
observados son siempre mayores que los que cabría espe-  
rar de la concentración correspondiente a las solucio-  
nes de no electrólitos de igual concentración total, o  
sea que las soluciones de electrólitos se comportan co-  
mo si el soluto tuviera un peso molecular menor que el  
correspondiente a la fórmula más simple de la sustancia.



Estudiando la presión osmótica Van't Hoff, dedujo que las moléculas disueltas de una sustancia ejercen una presión que puede considerarse análogas a la presión de un gas. Según su teoría, la presión osmótica de una solución diluída es igual a la presión que la sustancia ocasionaría en el estado gaseoso si ocupara un volúmen igual que el volúmen de la solución según la ecuación:

$$PV = \eta RT$$

la cual es aplicable a gases, a temperaturas altas y - presiones bajas, lo cual constituye una limitación, lo mismo que la concentración elevada para las soluciones.

Experimentalmente se ha comprobado que la presión osmótica de soluciones no electrolíticas a igual concentración son iguales lo cual no ocurre con los electrólitos en los cuales la presión osmótica es mayor que la de un no electrólito a la misma concentración. Este comportamiento se explica a través de la teoría de Arrhenius, ya que cada partícula se comporta en su efecto coligati

vo como una molécula, por tanto su presión será doble, triple, etc., según los iones en que se disocie. Por lo consiguiente la expresión:

$$PV = \gamma RT$$

que se emplea en la determinación de la presión osmótica, de soluciones diluídas de no electrólitos se aplica a soluciones diluídas de electrólitos introduciéndolo un factor  $i$ , de manera que la expresión queda:

$$PV = i \gamma RT$$

donde:

$i$  = es un valor que se apróxima al número de iones provenientes de la disociación del electrólito, y se define como:

La razón del Efecto Coligativo, producido por una concentración  $m$  de electrólito, dividido por el efecto observado para la misma concentración de un no electrólito.

Aplicando ésta definición para la depresión del punto de congelación de las soluciones no electrolíticas se deduce que:

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)^\circ} \quad (1)$$

donde:

$\Delta T_f$  = Descenso del punto de congelación del elec  
trólito.

$(\Delta T_f)^\circ$  = Descenso del punto de congelación de un no  
electrólito a la misma concentración.

Según la ecuación:

$$\Delta T_f = K_f \mathcal{M} \quad (2)$$

la cual representa la expresión Fundamental de Crioscopia de donde:

$K_f$  = Constante Crioscópica se obtiene:

$$\Delta T_f = iK_f \quad (3)$$

Los valores de  $i$  pueden calcularse experimentalmente para cada electrólito a varias concentraciones.

Conociendo  $i$  para una concentración particular de un electrólito en una de sus propiedades coligativas, ese mismo valor con una pequeña corrección de temperatura, es válido para otras propiedades a igual concentración.

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} = \frac{\Delta T_b}{(\Delta T_b)_0} = \frac{\Delta P}{(\Delta P)_0} = \frac{\pi}{(\pi)_0} \quad (4)$$

Al sustituir las ecuaciones siguientes en (4).

$$\Delta P = \Delta P^0 N_2$$

donde:

$P^0$  = Presión de vapor del solvente puro

$N$  = Fracción molar soluto

$$\Delta T_b = K_b M$$

donde:

$K_b$  = Constante molal de elevación de punto de ebullición o constante ebulloscópica.

$$\pi V = n_2 RT$$

Ley de Vant'Hoff de las soluciones ideales.

Se obtiene:

$$\Delta P = i(\Delta P)_o = i \Delta P_o N_2 \quad (5)$$

$$\Delta T_b = i(\Delta T_b)_o = i K_b \gamma \quad (6)$$

$$\pi = i(\pi)_o = \frac{i \gamma}{v} 2^{RT} \quad (7)$$

Aplicables a soluciones diluídas.

TERCERA UNIDAD TEORICA.

Debido a su complejidad, los fenómenos electroquímicos necesitan de un análisis detallado para alcanzar una explicación y comprensión lógica.

En el área química de la interrelación corriente eléctrica-materia han surgido leyes plenamente comprobables (Leyes de Faraday), las cuales tienen vigencia hoy día.

Fundamentalmente el paso de corriente eléctrica por los componentes de un circuito electroquímico genera cambios y comportamientos específicos en cada uno de los mismos, es decir en los electrodos y en la solución electrolítica.

Un circuito electroquímico es un sistema heterogéneo en el cual existe una diferencia de potencial eléctrico entre dos o más fases, llamados potenciales de interfase los cuales pueden tener su origen por diferentes causas.

En estos sistemas existen interfases metal-metal, metal-solución y solución-solución; en los cuales la diferencia de potencial puede deberse a separación de iones a través de una membrana permeable, por transferencia de cargas y por adsorción de iones en la región de interfase. La diferencia de potencial depende de los siguientes factores:

- Temperatura y presión
- Naturaleza de metal
- Naturaleza del disolvente
- Concentración de los iones metálicos en la disolución.

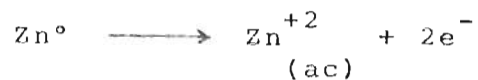
En cada interfase metal-disolución puede existir una diferencia de potencial debido a la migración de iones a través de una membrana permeable o por un puente salino, también aparece una diferencia de potencial cuando el sistema está compuesto de una solución de un metal y electrodos del mismo metal en contacto con la misma.

En el primero de los casos supongamos que tenemos una - disolución acuosa de cloruro de potasio (KCl), la cual se separa por una membrana permeable a los iones potasio (K<sup>+</sup>) del agua pura, la migración de los iones potasio K<sup>+</sup> hacia el agua, que se verifica por efecto de presión osmótica, produce cargas netas en cada fase por lo consi-guiente una diferencia de potencial entre ellas.

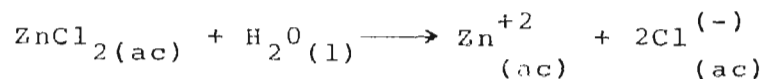
Un ejemplo aplicable al segundo caso es un sistema for-mado por una lámina de zinc sumergida en una disolución diluída de cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), tanto el metal como

la disolución contienen iones zinc ( $Zn^{+2}$ ).

Siendo la reacción en el metal:



En la disolución tenemos:



En soluciones diluídas la velocidad con que los iones  $Zn^{+2}$  abandonan el metal y entran en la disolución es mayor que la velocidad con la que éstos entran en el metal desde la disolución. Debido a que electrones liberados en el metal no ingresan a la disolución, el metal se carga negativamente, esta carga negativa adquirida disminuye la velocidad con que los iones zinc ( $Zn^{+2}$ ), pasan a la solución y aumenta el proceso inverso, llegando a establecerse un equilibrio en el paso de los iones metal  $\rightleftharpoons$  solución. En éste punto el metal tiene una carga negativa existiendo una diferencia de potencial entre éste y la disolución. En el equilibrio existe por lo tanto una diferencia de potencial  $\Delta V$  en cualquier interfase metal-disolución.

Una causa que origina una diferencia de potencial entre -



dos fases metálicas A y B, es la que se dá por el movimiento libre de los electrones de un metal a otro dando lugar a un equilibrio de cargas positivas y negativas - por ejemplo: cobre metálico y zinc en contacto, habrá una carga negativa neta en el cobre y una positiva en el zinc.

Otra causa es la proveniente de la adsorción del hidrógeno del agua, hacia el metal debido a la carga negativa neta (Zn) que tiene en ese momento, lo cual afecta la diferencia de potencial.

En 1905, Tafel estableció una ley que al igual que la de Faraday, se considera fundamental en electroquímica, la cual dice que la diferencia de potencial  $\Delta V$  a través de una interfase, en la que se está produciendo una reacción electroquímica, varía inicialmente en el logaritmo de la densidad de corriente:

$$\Delta V = a - b \ln i$$

donde:

a y b = son constantes

en donde la densidad de corriente (i) es:

$$i = e^{a/b} \cdot e^{-\Delta v/b}$$

esta es una de las leyes experimentales en la que intervienen la velocidad a que tienen lugar los procesos; los cuales ocurren en la interfase electrodo-solución, situación particular que caracteriza los procesos electroquímicos.

Se sabe que durante la electrólisis, cualquier porción de solución puede permanecer eléctricamente neutra, no así su concentración en las zonas relativamente próximas al cátodo y al ánodo; ambas situaciones es posible evidenciarlas utilizando los conceptos de número de transporte y velocidad iónica.

La figura muestra un modelo de celda electrolítica en donde se considera que está compuesta de tres compartimientos; dos ubicados en los extremos -ánodico y cátodico- y un compartimiento intermedio.

Considerando la diferencia de velocidad de los iones positivos y negativos, para un caso particular hipotético, se supone que los iones positivos transportan una unidad

de carga y se mueven cuatro veces más rápido que los iones negativos los cuales también transportan una unidad carga.

Si durante el proceso de electrólisis se mueven cinco electrones hacia el compartimiento catódico, para neutralizar cinco cargas positivas, el mismo número de cargas positivas deberán ingresar al compartimiento mencionado.

El mecanismo de tranferencia de cargas de un compartimiento a otro, se ilustra en la figura 14. En donde:

$V(+)$  = 4 veces la  $V(-)$ , y circulan cinco faradios de electricidad.

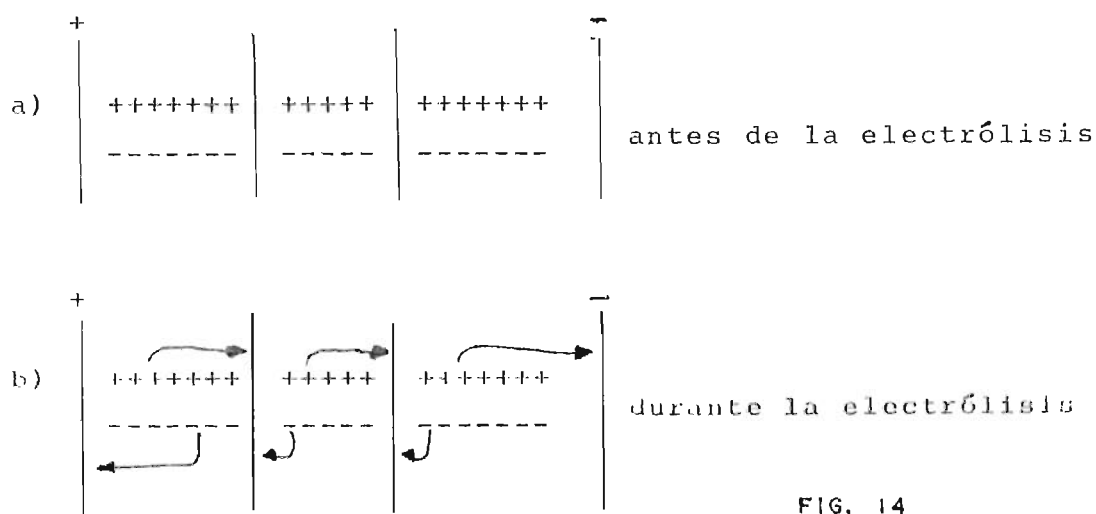


FIG. 14



FIG. 14

Si inicialmente se tienen siete portadores de carga positiva y siete portadores de carga negativa en los compartimientos anódicos y catódicos respectivamente (figura a); en el transcurso del proceso, cuatro cargas positivas atraviesan una barrera imaginaria y se dirigen al compartimiento catódico, una carga negativa debe salir del compartimiento catódico hacia el anódico.

En la región anódica ocurre algo similar, cinco electrones salen del compartimiento por el ánodo, produciendo una deficiencia de cinco cargas negativas en las vecindades de éste; mientras esto ocurre, cuatro cargas positivas se separan del compartimiento anódico y una negativa se le acerca. (Figura b)

El efecto global en la celda es la transferencia de cinco unidades de carga positiva hacia las vecindades del -

cátodo y la transferencia de cinco unidades de carga negativa a través de un plano imaginario que envuelve al ánodo. Quedando al finalizar la electrólisis, la distribución de partículas cargadas de la manera siguiente:

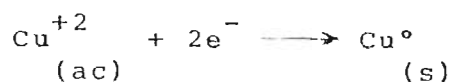
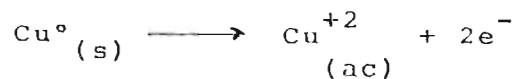
COMPARTIMIENTO	PORTADOR DE CARGA (+)	PORTADOR DE CARGA (-)
Anódico	3	3
Medio	5	5
Catódico	6	6

Tal como se muestra en la figura C.

Este análisis se efectúa suponiendo que las reacciones se producen en el ánodo y en el cátodo, sin que el material que compone los electrodos intervenga en el proceso.

Hasta éste punto se ha considerado el fenómeno de difusión de iones a través de la solución y los diferentes compartimientos sin considerar la cantidad de electricidad que transporta cada uno de ellos.

Considerando las reacciones que se dan en la electrólisis del sulfato de cobre:



Cuántos electrones deberán atravesar el circuito para que se deposite un mol de cobre en el cátodo, o que un mol de éste pase a la solución?

Este número de electrones depende del estado de valencia del metal, el cual se relaciona con el número de avogadro. Así, para iones univalentes se necesitará un número de electrones igual al número de avogadro.

Cuyo valor es igual a  $6.02 \times 10^{23}$  electrones, iones, átomos o moléculas.

En las reacciones planteadas se observa que se requieren, dos electrones para depositar un átomo de cobre; por tanto para depositar un mol de este metal será necesario un número de electrones igual al doble del número de avogadro; en otras palabras se necesitan dos moles de electrones para depositar un mol de átomos de cobre.

De manera general el número de electrones requeridos, -  
deberá ser igual a un múltiplo del número de avogadro.

Por tanto es necesario conocer la carga eléctrica que -  
lleva un mol de electrones; ésta cantidad de carga se -  
denomina Faraday y tiene un valor aproximado de 96500 -  
coulombios.

FENOMENOS EN LOS ELECTRODOS.

Un electrodo es un sistema químico por lo tanto dinámico, que evoluciona siempre de modo a ponerse a cualquier modificación que sea introducida, para alterar su estado de equilibrio.

Cuando una celda se cortocircuita por un conductor exterior entre los electrodos, se producen una serie de reacciones químicas que tienen como objetivo modificarlos, de tal modo que la Fuerza Electromotriz espontánea entre ellos disminuye hasta hacerse cero al alcanzar el punto de equilibrio.

Por otra parte si nos encontramos en el potencial de equilibrio, es decir a un potencial en que cada uno de los pares Redox frente a cada uno de los electrodos, están en equilibrio, si al desplazar infinitesimalmente en un sentido u otro el equilibrio, se produce también una corriente infinitesimal de sentido contrario; éste potencial de equilibrio es exactamente el mismo - que la fuerza electromotriz espontánea de la celda, pero de sentido contrario y en éste punto no hay paso alguno de corriente. Si aplicamos una fuerza electromotriz de igual valor y signo contrario a la espontánea



de la celda y modificamos el potencial de equilibrio en un sentido u otro, se producirán en ambos electrodos sendas reacciones químicas que tienen por misión fijar dicho potencial, es decir, impedir su variación lo cual no siempre se consigue debido a diversos fenómenos cinéticos que se dan en los electrodos.

Las reacciones químicas en los electrodos constituídas por una transferencia de electrones entre los iones y cada electrodo, se manifiestan por una intensidad de corriente que es proporcional a la velocidad de reacción electroquímica y aumenta ésta al sobrepasar el potencial de equilibrio, es decir:

$$I = nFSV$$

donde:

I = Intensidad de corriente

n = Número de electrones de la transferencia electroquímica.

F = Faraday

S = Superficie electroquímica

V = Velocidad de reacción

Esta corriente depende también de la velocidad de migración iónica, es decir el transporte iónico puede ser más

lento que la velocidad de la reacción en el electrodo, ésta dependencia es indirecta; es decir, aunque todos los iónes se dirigen por efecto del campo eléctrico hacia los electrodos correspondientes, sólo reaccionan en éstos a aquellos iónes cuyo potencial de descarga es alcanzado por el electrodo, que pueden ser incluso los que se encuentran en menor concentración; como se ha podido demostrar el potencial de descarga, en el que comienza la reacción en el electrodo, es aproximadamente el potencial de equilibrio del sistema Redox implicado en la reacción electrónica.

Experimentalmente se comprueba que al aplicar potenciales crecientes a una celda electrolítica donde existen diferentes especies de iónes, no pasa inicialmente corriente, aunque dichos iónes se dirijan hacia los electrodos respectivos, pero al alcanzar un valor próximo al potencial de equilibrio de alguno de los iónes aparece una corriente que nos indica, que se inicia una reacción en los electrodos.

POTENCIAL DE ELECTRODO.

Una de las magnitudes características de un sistema electroquímico es la Fuerza Electromotriz o potencial de electrodo ya que es una indicación del nivel a que tiene lugar una reacción electroquímica, o la tendencia a realizarse la misma y es un valor característico de cada sistema Redox. Aunque no nos dice nada sobre la velocidad a que tiene lugar dicha reacción; en otras palabras, éste potencial es el valor del mismo entre los electrodos y no el potencial en las interfases electrodo-solución, ni solución-solución, los cuales son difíciles de medir.

La fuerza Electromotriz, de la celda puede calcularse por la isoterma de reacción.

$$-\Delta F = RT \ln K_a - RT \sum v \ln a$$

Sustituyendo el valor de  $\Delta F$ , por transformaciones matemáticas, tomando en cuenta el estado de equilibrio, tenemos; para la celda hipotética:



$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^v (a_D)^z}{(a_A)^x (a_B)^y}$$

donde:

$E_0$  = Potencial normal o estándar

Esta expresión nos indica que el potencial de la celda electroquímica puede considerarse constituido por tres factores así:

El potencial de un electrodo donde tiene lugar la oxidación, el potencial del otro electrodo en el que tiene lugar la reducción y el potencial de interfase líquido-líquido correspondiente a la interfase entre los dos sistemas anódicos y catódicos.

Si consideramos despreciable el potencial de interfase-líquido; el potencial de la celda (Fuerza Electromotriz), puede expresarse así:

$$E = E_0' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_c)^V}{(a_A)^X} - E_0'' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_B)^Y}{(a_D)^Z}$$

donde las expresiones dentro de los paréntesis corresponden a los potenciales de cada electrodo aisladamente y los valores  $E_0'$  y  $E_0''$ , sus correspondientes potenciales normales. (Tabla 8 ).

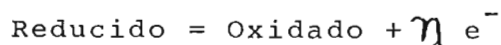
De acuerdo a la ecuación anterior podemos decir que el potencial normal de una celda es la diferencia algebraica de los potenciales normales de los electrodos individuales.

Por lo tanto hay que tener bien en cuenta los signos de dichos potenciales.

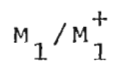
Tal como venimos escribiendo las expresiones del potencial de un electrodo:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

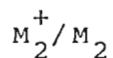
corresponde a la reacción:



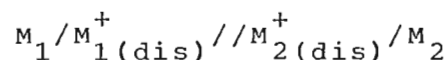
Se trata de los potenciales de oxidación; el potencial de reducción es numéricamente igual a éste pero de signo contrario. Esquemáticamente se representa un proceso electroquímico de oxidación poniendo el estado reducido a la izquierda del estado oxidado.



y el proceso de reducción, a la inversa:



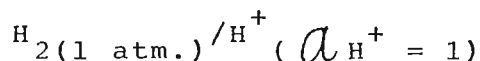
Una celda completa debe tener combinados un electrodo de oxidación y otro de reducción de la siguiente forma:



No existe procedimiento alguno para conocer el valor abso

luto del potencial de un electrodo, lo que realmente se conoce es la Fuerza Electromotriz de una celda en la que el potencial de uno de los electrodos se considera arbitrariamente igual a cero; y este electrodo es el llamado normal de hidrógeno por ello los potenciales de electrodo se dice que están referidos a la escala de hidrógeno.

El electrodo normal de hidrógeno se representa de la siguiente forma:



Otro problema que surge al hablar del potencial de electrodo o fuerza electromotriz de la celda es el signo que ha de darse al potencial de oxidación y reducción, positivo, negativo o inversamente; como no existe un criterio absoluto se ha desarrollado dos convenios o convenciones, la Americana o Termodinámica y la Europea o Analítica llamadas así por la frecuencia con que los autores de una especialidad u otra la adopten.

La convención Americana adopta el signo más (+), cuando tiene lugar espontáneamente la oxidación del electrodo metálico, se escribe en la parte izquierda de la celda y se llama a éste electrodo (ánodo) positivo; por otra parte la convención Europea adopta el signo (-) en el potencial de ésta celda cuando tiene lugar espontáneamente la oxida

ción, escribiéndose de la misma forma como se representa la celda completa; los signos y la representación de la celda son contrarios cuando lo que tiene lugar espontáneamente es la reducción.

Según la convención Europea, es equivalente considerar - el potencial de la celda como diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de la disolución ( $E_e - E_s$ ) y el convenio Americano,  $E_s - E_e$ .

Es evidente que al tener lugar espontáneamente la oxidación de un metal en contacto con una disolución este se hará más negativo por la captación de los electrones provenientes de los átomos que se ionizan, respecto a la disolución que se carga positivamente por los iones que penetran a ella, esta diferencia se hace mayor cuando mayor sea la oxidación; por ésta razón el convenio Europeo representa el Proceso Electrolítico Natural, según el esquema y los signos adoptados por lo tanto es más claro e intuitivo que el Convenio Americano, usado en nuestro medio.

### POLARIZACION ELECTRODICA.

Este concepto está ligado a la transformación de la naturaleza de los electrodos por una parte, por otra a los efectos subsiguientes a la misma.

En el primer aspecto siempre que se produce una modificación de los electrodos por efecto de las reacciones químicas que en el pueden tener lugar y que hacen cambiar sus características iniciales se dice que están polarizados.

La polarización electródica puede ser originada por varias causas. en las diferentes etapas que intervienen en la reacción total, es posible que alguna de esas etapas se realice lentamente; éstas, son principalmente tres:

- a) Transporte de las sustancias reaccionantes al electrodo.
- b) Transferencia de electrones en la superficie del electrodo.
- c) Separación desde la superficie del electrodo de los productos de la reacción.

Cada una de éstas etapas generan un tipo de polarización, aunque una de las de mayor interés es la polarización de



concentración, que se refiere a un proceso en que el transporte de las sustancias hacia el electrodo respectivo es demasiado lento y toda la que llega al mismo, experimenta una reacción instantánea, no aumenta entonces la velocidad de reacción al aumentar la diferencia de potencial, permaneciendo constante la intensidad de corriente.

#### SOBRETENSION:

La sobretensión es la diferencia entre el potencial actual de un electrodo y su potencial de equilibrio y está relacionada con la naturaleza de la sustancia reaccionante y con la naturaleza fisicoquímica del electrodo.

La causa de la sobretensión o sobrevoltaje, es la polarización; para una densidad de corriente dada disminuye por una serie de factores, entre ellos están los siguientes:

- a) Cuando la superficie electródica es rugosa
- b) Al elevarse la temperatura
- c) Por la presencia de sustancias tenso-activas
- d) Por la posibilidad de disolución de los productos de la reacción en el electrodo (formación de amalgamas).

PASIVACION.

Ocurre éste fenómeno cuando algunas de las modificaciones que sufren los electrodos resultan permanentes e impiden la continuación de la reacción electródica que ha originado dicha modificación; el caso más típico es el provocado por una oxidación anódica; mediante la cual, algunos metales se hacen inertes al ataque químico o electroquímico posterior; también la pasivación puede ser provocada por un tratamiento químico; dando lugar a resultados semejantes a los descritos.

VELOCIDADES DE REACCION ELECTRODICA.

Como se mencionó anteriormente, la intensidad de corriente se relaciona con la velocidad de reacción en el electrodo por la expresión general:

$$i = n F S v$$

A su vez la velocidad de reacción se relaciona con una constante específica K y la concentración de la sustancia reaccionante.

De tal forma que las velocidades de reacción en el ánodo y en el cátodo respectivamente, vendrán dados por:

$$v_a = k_a [\text{Red}] \quad ; \quad v_c = k_c [\text{OX}]$$

en las expresiones anteriores;  $[\text{Red}]$  y  $[\text{OX}]$  representan la concentración de la forma reducida del sistema anódico y la concentración de la forma oxidada del sistema catódico; las constantes  $k_a$  y  $k_c$  son las constantes de velocidad anódica y catódica las cuales se relacionan con la sobretensión o sea la separación del potencial respecto al de equilibrio, por la expresión:

$$k_c = k_o e^{-\frac{\alpha n_F}{RT} (E-E_o)}$$

Para la reacción catódica, y,

$$k_a = k_o e^{\frac{\beta n_F}{RT} (E-E_o)}$$

Para la anódica; en las cuales  $\alpha$  y  $\beta$  son los números de transporte catódico y anódico.

La corriente total que circula será la suma de las corrientes anódicas y catódicas:

$$i = n_F v_a + [-n_F v_c]$$

Sustituyendo los valores de  $K_a$  y  $K_c$  en la ecuación de la corriente total, tenemos:

$$i = n F K_0 S \left( [Red] e^{\frac{\beta n F}{RT} (E-E_0)} - [Ox] e^{\frac{-\alpha n F}{RT} (E-E_0)} \right)$$

Ultimamente es de interés el estudio de las constantes de reacción y los números de transporte; los cuales se les llama parámetros cinéticos, ya que ellos nos permite conocer cuál es el proceso lento de la reacción electroquímica, el mecanismo de dicha reacción, y su reversibilidad.

Experimentalmente se estudian estos parámetros con sistemas en los cuales se fija el voltaje o la corriente, también la densidad de corriente con la sobretensión.

### CELIDAS ELECTROQUIMICAS.

En general las celdas electroquímicas se usan con dos fines:

1) Convertir la energía química en eléctrica.

Ej.: Las pilas secas comunes, el acumulador de plomo, etc.

2) Convertir la energía eléctrica en química.

Ej.: Carga de un acumulador, deposición de un metal.

De acuerdo a lo anterior, las celdas pueden clasificarse en: Celdas Reversibles y Celdas Irreversibles.

### CELIDAS REVERSIBLES.

Son aquellas en las cuales es posible invertir cualquier cambio químico mediante la aplicación de una fuerza mayor que la que está actuando; se caracterizan además porque las Fuerzas Electromotrices y las de oposición se diferencian infinitesimalmente entre sí.

Estas dos condiciones son las que determinan la reversibilidad Termodinámica y pueden aplicarse las Ecuaciones Termodinámicas fundamentales.

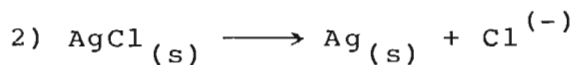
Si las condiciones anteriores no se satisfacen la celda es irreversible, por tanto no son aplicables a las ecuaciones Termodinámicas.

La diferencia entre estas dos clases de celdas se ilustran con los dos ejemplos siguientes:

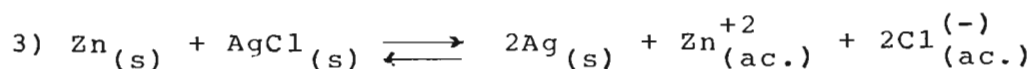
En primer lugar consideremos una celda compuesta por un electrodo de cinc y otro de plata (Cloruro de plata y Cloruro de cinc, como electrólito). Al cerrar el circuito, los electrones fluyen desde el cinc a la plata - Cloruro de Plata.

Durante el paso de corriente se disuelve el cinc, formando iones cinc<sup>+2</sup>, mientras que en el otro electrodo se deposita plata.

Según las reacciones siguientes:

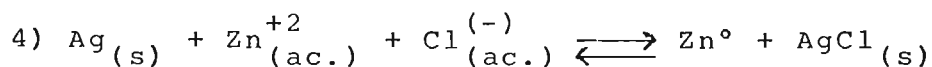


El efecto global de la reacción en la celda es:



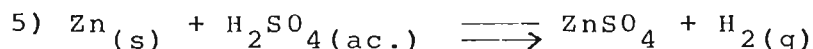
El proceso continúa en tanto el potencial externo de oposición sea infinitesimalmente menor que el de la celda.

Sin embargo, en cuanto el potencial de oposición se hace ligeramente mayor, la dirección del flujo de corriente se invierte y lo mismo ocurre en la celda.

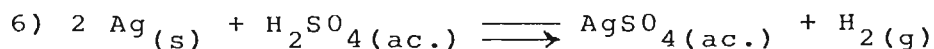


Resulta evidente que la celda en cuestión satisface las condiciones de reversibilidad.

Consideremos ahora una celda constituida por electrodos de cinc y plata sumergidos en una solución de ácido sulfúrico. Al cerrar el circuito, el cinc se disuelve con desprendimiento de hidrógeno y formación de sulfato de cinc de acuerdo con la reacción:



Al conectar la celda a una fuente de potencial ligeramente mayor que el propio de la celda, la plata se disuelve en un electrodo y el hidrógeno se desprende en el otro, según la reacción:



Es evidente que ésta celda no satisface una de las dos condiciones de reversibilidad; por lo tanto el potencial de esta tiene un significado diferente al de las celdas reversibles.

#### FUERZA ELECTROMOTRIZ DE UNA CELDA.

La diferencia de potencial que origina el flujo de corriente desde un electrodo de potencial más elevado a otro de menor potencial se denomina Fuerza Electromotriz o F. E. M., la cual se expresa en voltios.

El trabajo eléctrico obtenido de una reacción química - que produce una cantidad  $n\mathcal{F}$  coulombios de electricidad bajo un potencial  $\mathcal{E}$  es:

$$7) \quad w_e = n\mathcal{F}\mathcal{E}$$

donde:

$w_e$  = Trabajo eléctrico

$n$  = Número de electrones involucrados en el proceso.

$\mathcal{F}$  = Faraday

$\mathcal{E}$  = Potencial de la celda en voltios

Pero cualquier trabajo realizado por una celda va acompa



ñado forzosamente de una disminución de energía libre -  $(-\Delta F)$ .

Además; cuando la celda opera reversiblemente el trabajo eléctrico es máximo, y es igual a la disminución en energía libre, por lo tanto se obtiene:

$$8) \Delta F = -nFE$$

Esta ecuación relaciona la Termodinámica con la Electroquímica y gracias a ella es posible la evaluación de diversas propiedades termodinámicas, si se miden las Fuerzas Electromotrices.

Relacionando el valor de  $\Delta F$  y  $E$ , puede predecirse la manera como se llevará a cabo el proceso.

REACCION	$\Delta F$	$E$
Espontánea	-	+
No espontánea	+	-
Equilibrio	0	0

Cualquier reacción electroquímica simple está constituida por una de oxidación y otra de reducción. Análogamente la Fuerza Electromotriz, de cualquier celda está

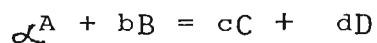
constituida por los potenciales electródicos simples (Tabla anexa), cuya suma algebraica es la fuerza electromotriz total de dicha celda.

Experimentalmente solo es posible conocer o medir el potencial entre los electrodos, para determinar directamente los potenciales de los electrodos simples, es necesario referirlos a uno cuyo potencial sea cero; se ha escogido arbitrariamente el electrodo normal de hidrógeno, al cual se le ha asignado el valor de cero a su potencial a cualquier temperatura.

Los potenciales de los electrodos simples y de las celdas están determinados no solo por la naturaleza de los constituyentes electródicos, sino tambien por la temperatura y las actividades de las soluciones empleadas.

La dependencia del valor de la fuerza electromotriz, con respecto a la temperatura y las actividades, puede deducirse Termodinámicamente.

Para una reacción del tipo:



el cambio de energía libre  $\Delta F$  en función de las activi-

dades de reactivos y productos viene dada por la ecuación:

$$9) \Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

donde:

$\Delta F^\circ$  = Cambio de energía tipo cuando las actividades de reactivos y productos son iguales a la unidad.

$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$  Los valores de  $a$  del numerador son las actividades de los productos y las del denominador de los reactantes.

R = Constante universal de los gases

T = Temperatura absoluta

Recordando que para una celda reversible:

$$10) \Delta F = -nFE$$

Refiriéndonos al cambio de energía tipo, podemos escribir la ecuación anterior como:

$$11) \Delta F^\circ = -nFE^\circ$$

donde:

$E^\circ$  = Es el valor de  $E$  correspondiente a  $\Delta F^\circ$

Sustituyendo  $\Delta F$  y  $\Delta F^\circ$  en la ecuación 9, se tiene:

$$12) -nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^\alpha a_B^b}$$

dividiendo por:  $-nF$

$$13) E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^\alpha a_B^b}$$

reduciendo a logaritmo base 10:

$$14) E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log. \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^\alpha a_B^b}$$

La ecuación anterior es la expresión del potencial de un electrodo cualquiera o celda, en función de las actividades de reactantes, productos y evidencia la fuerza electromotriz, depende además de la temperatura absoluta y del potencial estandar de electrodo.

El cambio de energía libre de Gibbs-Helmholtz,  $\Delta F$ , viene dado por la expresión:

$$15) \Delta F - \Delta H = T \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right]_p$$

Diferenciando la ecuación (10), respecto a la temperatu-

ra se tiene:

$$\left[ \frac{d(\Delta F)}{dT} \right]_P = -\eta_f \left( \frac{dE}{dT} \right)_P \quad (16)$$

Sustituyendo la ecuación 10 y 16 en la 15 y despejando  $\Delta H$ :

$$-\eta_f E - \Delta H = -\eta_f T \left( \frac{dE}{dT} \right)_P$$

$$-\Delta H = \eta_f E - \eta_f T \left( \frac{dE}{dT} \right)_P$$

$$17) \Delta H = \eta_f \left[ T \left( \frac{dE}{dT} \right)_P - E \right]$$

Esta ecuación permite calcular el calor de reacción  $H$  a partir de la fuerza electromotriz y del coeficiente de temperatura de la reacción.

Además la relación entre el cambio de Entalpía y el de Entropía, viene dado por:

$$18) \Delta F - \Delta H = -T \Delta S$$

relacionando las ecuaciones 16 en la 15, se tiene:

$$19) \Delta F - \Delta H = -\eta f_T \left( \frac{dE}{dT} \right)_p$$

comparando las ecuaciones 18 y 19 se llega:

$$-T\Delta S = -\eta f_T \left( \frac{dE}{dT} \right)_p =$$

$$\Delta S = \eta f \left( \frac{dE}{dT} \right)_p$$

CLASIFICACION DE LOS ELECTRODOS.

Los grupos más importantes son cinco y su utilización depende del propósito que se tenga en su empleo:

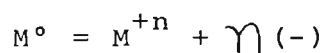
- 1) Electrodos de Metal - Ión metálico
- 2) Electrodos de Amalgama
- 3) Electrodos de Gas
- 4) Electrodos de Metal - Sal insoluble
- 5) Electrodos de Oxidación - Reducción

A continuación se hace una relación de cada uno de ellos.

ELECTRODOS DE METAL-ION METALICO.

Este grupo está constituido por los electrodos de un metal, en equilibrio con una solución de sus iones.

Estos electrodos operan según la reacción general:



y su correspondiente potencial electroódico, viene dado por:

$$E_m = E_m^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}}$$

se caracterizan éstos electrodos por ser reversibles -

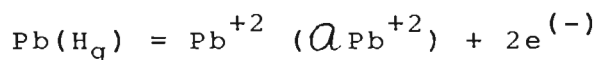
respecto a sus propios iones, es decir, su potencial es sensible y condicionado a las actividades de sus iones en solución donde se encuentran inmersos.

#### ELECTRODOS DE AMALGAMA.

Son electrodos formados por soluciones de metal puro en mercurio, se prefiere su utilización porque se establece más rápidamente el equilibrio que cuando se usa el metal puro, además que son fácilmente reversibles.

Otro factor que favorece su empleo, es que trazas de impurezas interfieren en el metal puro, éstas impurezas se diluyen por la amalgamación dando resultados satisfactorios y reproducibles.

Electrodo de amalgama de plomo:



su potencial viene dado por:

$$E_{(\text{PbH}_g)} = E^{\circ}_{\text{Pb}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{+2}}}{a_{\text{Pb}}}$$

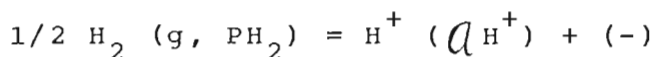


ELECTRODO DE GAS.

Consisten de un gas que burbujea al rededor de un alambre u hoja de metal inerte, inmerso en una solución que contiene iones a los cuales el gas es reversible.

La función del metal (usualmente platino platinado), es facilitar el establecimiento del equilibrio entre el gas y sus iones, también sirve de contacto eléctrico del electrodo. Ejemplo: el de hidrógeno, el de cloro y el de oxígeno.

La reacción fundamental del electrodo de hidrógeno es:



La fuerza electromotriz del electrodo de hidrógeno, está determinado por la actividad de los iones hidrógeno en solución y por la presión del gas alrededor del electrodo.

$$E_{\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

cuando:

$P = 1$  atmósfera el logaritmo natural de:

$$P_{\text{H}_2}^{1/2} = 1 \quad \text{y} \quad E^{\circ}_{\text{H}_2} = 0$$

Entonces:

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

#### ELECTRODOS DE METAL-SAL INSOLUBLE.

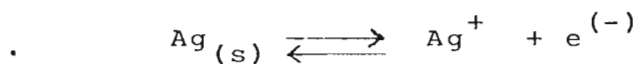
Se caracterizan porque constan de un metal en contacto - con una de sus sales difícilmente solubles y una solución que contiene el ión presente en la sal; y que no es el ión metálico.

Estos electrodos son reversibles a los iones presentes distintos a los iones del metal.

Ejemplo: Electrodos de calomel, plata -cloruro de plata, plata -bromuro de plata.

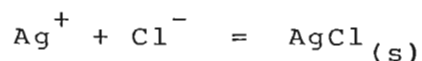
Considerando un electrodo de plata sumergido en una solución que contiene iones cloro saturada con cloruro de plata:

En primer lugar, los iones plata  $Ag^+$  pasaran de la solución según la reacción:

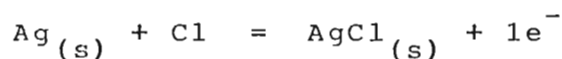


para establecer el equilibrio, los iones  $Ag^+$  se combina-

rán con los cloruros dando cloruro de plata de acuerdo -  
con la reacción:



La reacción global en el electrodo será:



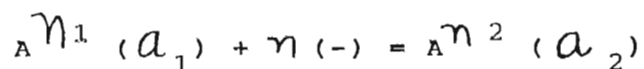
Según ésta reacción, la ecuación del potencial electródico es:

$$E_{\text{Ag-AgCl}} = E_{\text{Ag-AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

#### ELECTRODOS DE OXIDACION-REDUCCION.

Son aquellos en los cuales la fuerza electromotriz, resulta de la presencia de iones de una sustancia en dos estados de oxidación diferentes. Ejm.: soluciones de iones -ferroso y férrico, ceroso-cérico, etc.

Esta fuerza electromotriz, surge de la tendencia de los iones en un estado de oxidación pasar a otro más estable de acuerdo a la reacción general:



Según ésta reacción, el potencial del electrodo será:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

o sea que la fuerza electromotriz de éste tipo de electrodo depende de la relación de las actividades de los dos iones.

De acuerdo al origen de la fuerza electromotriz de una celda, estas pueden clasificarse en dos grupos:

- a) Celdas químicas
- b) Celdas de concentración

#### CELDAS QUIMICAS.

Son aquellas en las cuales la fuerza electromotriz se debe a una reacción química que ocurre en la celda.

#### CELDAS DE CONCENTRACION.

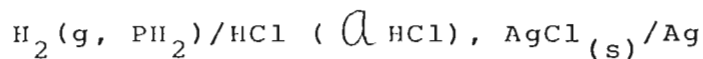
En éste grupo se encuentran aquellas en que la fuerza electromotriz es debida al decremento de energía libre que acompaña a la transferencia de materia desde una parte de la celda a otra.

Ambas clases de celdas se clasifican a su vez en celdas sin transferencia y con transferencia dependiendo si en ellas existe una unión líquida o no.

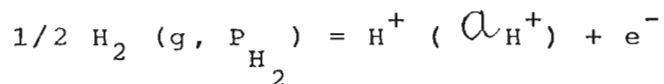
### CELDAS QUIMICAS SIN TRANSFERENCIA.

En éste tipo de celdas, uno de los electrodos es reversible al catión y el otro electrodo al anión del electrolito.

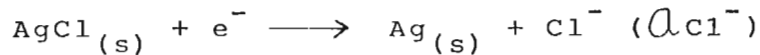
Un ejemplo típico es la celda siguiente:



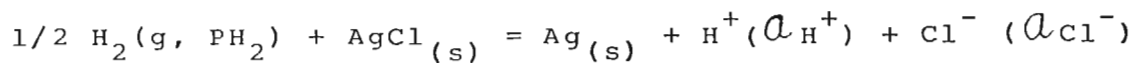
Siendo la reacción en el ánodo:



y en el cátodo:



La reacción global en la celda es la suma de las reacciones de oxidación-reducción:



de acuerdo a ésta reacción, el potencial de la celda se

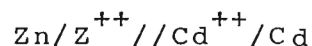
expresa con la expresión:

$$\mathcal{E}_{\text{celda}} = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

En la reacción global, se hace evidente que la fuerza electromotriz, de la celda depende de una reacción química; ésta es, la reducción del cloruro de plata por el gas hidrógeno para formar plata metálica y ácido clorhídrico en solución.

#### CELDA QUIMICAS CON TRANSFERENCIA .

Como se mencionó, éste tipo de celda posee una unión líquida entre las soluciones de los diferentes electrolitos, algunos ejemplos son los siguientes:



En estas celdas, los cálculos de las variables involucradas en la reacción, se supone que el puente salino elimina completamente el potencial de unión entre las soluciones; siendo la fuerza electromotriz detectada, la que co

responde a la suma de los potenciales electródicos.

Se caracterizan porque en sus ecuaciones de fuerzas electromotrices involucran la actividad de los iones en vez de las actividades del electrólito como un todo, por lo cual estas celdas son adecuadas para evaluar las actividades y coeficientes de actividad de los iones particulares; aunque con ciertas limitaciones ya que existe la incertidumbre del valor del verdadero potencial de unión. Para el cálculo de la fuerza electromotriz de dichas celdas, usualmente se supone que el coeficiente de actividad es igual al coeficiente de actividad medio geométrico del electrólito.

Para la celda:



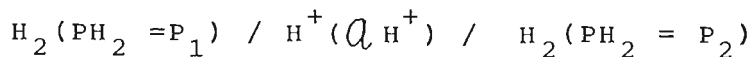
La fuerza electromotriz, viene dada por la expresión:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2f} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cd}^{++}}}$$

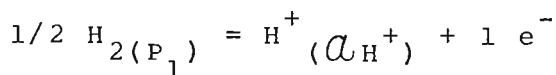
CELDA DE CONCENTRACION SIN TRANSFERENCIA.

En este caso, la celda esta conformada por dos electro-

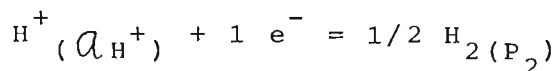
dos iguales, pero en diferentes concentraciones sumergidas en el electrólito; considerando el siguiente ejemplo:



En el proceso de oxidación se da la reacción:



y, en la reducción:

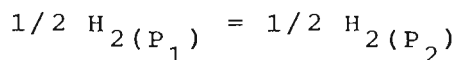


como:

$\mathcal{E}^\circ$  del  $\text{H}_2$  es cero, el potencial de la celda será siempre la suma algebraica de los potenciales electroquímicos, así:

$$\mathcal{E}_1 = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\text{a}_{\text{H}^+}}{\text{P}_1^{1/2}}, \quad \text{y} \quad \mathcal{E}_2 = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\text{P}_2^{1/2}}{\text{a}_{\text{H}^+}}$$

De las reacciones electroquímicas podemos escribir la reacción global de la celda, como:



y la expresión del potencial de la celda será:

$$\mathcal{E} = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\text{a}_{\text{H}^+}}{\text{P}_1^{1/2}} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\text{P}_2^{1/2}}{\text{a}_{\text{H}^+}}$$



de donde por propiedades de los logaritmos la expresión se puede escribir:

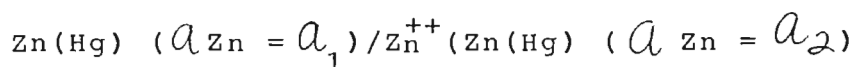
$$\mathcal{E} = - \frac{RT}{2f} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Esta ecuación indica que la transferencia de hidrógeno, depende únicamente de la diferencia de presiones  $P_2$  y  $P_1$  independientemente de la actividad de los iones hidrógeno de la solución en la que se encuentran los electrodos.

Existen otros ejemplos de estas celdas en las cuales los electrodos no son gaseosos.

Para ellos la fuerza electromotriz de la celda sí depende de la diferente actividad de los iones.

Ejemplo:



La fuerza electromotriz de la celda será:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2f} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_1} + (-\mathcal{E}^{\circ}_{\text{Zn}}) - \frac{RT}{2f} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Zn}^{++}}}$$

nuevamente aplicando propiedades de los logaritmos se llega a la expresión:

$$\mathcal{E} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

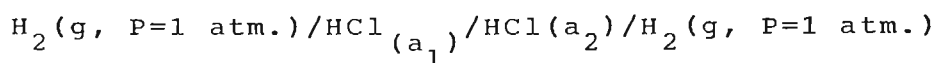
Existe una transferencia del cinc desde la amalgama de actividad  $a_1$  hacia la de actividad  $a_2$ .

#### CELDA DE CONCENTRACION CON TRANSFERENCIA.

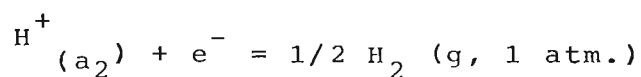
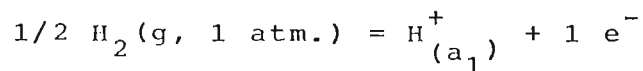
Son aquellas que constan de dos electrodos idénticos su mergidos cada uno de ellos en un mismo electrólito con diferente concentración.

En este caso, cualquier transferencia de materia se hace a través de la unión, o sea que cuando se cierra el circui to, en la solución se dá el movimiento de portadores de carga a través del puente de unión entre las soluciones. En este caso, el potencial de la celda estará dado por los potenciales de los electrodos y el potencial de u nión.

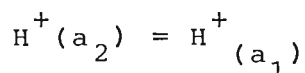
Un ejemplo de esta celda es la siguiente:



Las reacciones en los electrodos serán:



La reacción global:



pero como la corriente en el seno del electrólito esta -  
compuesta por la migración de iónes positivos ( $\text{H}^+$ ) y ne-  
gativos ( $\text{Cl}^-$ );  $t_-$  es el número de transferencia de los -  
cloruros desde una  $a_2$  hacia otra  $a_1$ , y recordando que:

$$t_{(-)} + t_{(+)} = 1$$

La fracción de equivalentes del  $\text{H}^+$  será que se transfieren  
de la solución de actividad  $a_1$  a otra de actividad  
 $a_2$  es:

$$t_{(+)} = 1 - t_{(-)}$$

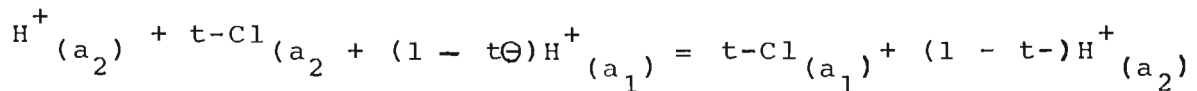
o sea que:

$$t_{\ominus} \text{Cl}^-_{(a_2)} = t_{\ominus} \text{Cl}^-_{(a_1)}$$

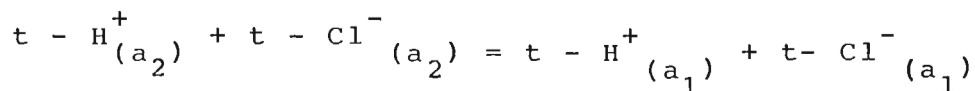
y

$$(1 - t_{\ominus}) \text{H}^+_{(a_1)} = (1 - t_{\ominus}) \text{H}^+_{(a_2)}$$

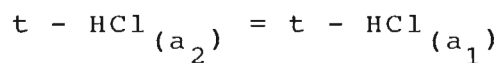
de las tres reacciones anteriores podemos encontrar la transferencia neta de material, sumándolas obtenemos el proceso total de la celda.



operando algebraicamente se tiene:



que es similar escribirlo como:



Esta ecuación demuestra que pasan  $t$ - equivalentes de ácido clorhídrico desde la solución de actividad  $a_2$  hasta la de actividad  $a_1$  por cada faradio de electricidad.

Aplicando la ecuación de la fuerza electromotriz a la reacción neta del proceso se tiene:

$$\mathcal{E} = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_1^{t-}}{a_2^{t-}}$$

por transformaciones algebraicas y propiedades de los logaritmos la expresión anterior se transforma:

$$\mathcal{E} = \frac{t- RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Sustituyendo en esta expresión los coeficientes de actividad y la molalidad se obtiene:

$$= -\frac{2t - RT}{f} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1}$$

Esta expresión indica el potencial total de la celda; si se habló al inicio del estudio de este tipo de celda que éste era la suma de los potenciales electródicos y el de unión, es de importancia determinar la fracción correspondiente al potencial de unión en la expresión.

Ejemplo:

Si la suma de los potenciales electródicos ( $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ ) es:

$$\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = -\frac{RT}{f} \ln \frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} \quad \text{o también}$$

$$\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = +\frac{RT}{f} \ln \frac{(m_{H^+} \gamma_{H^+})_2}{(m_{H^+} \gamma_{H^+})_1}$$

por diferencia obtenemos: (Ejemplo).

$$\mathcal{E} - (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2) = -\frac{2t - RT}{f} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} - \frac{RT}{f} \ln \frac{(m_{H^+} \gamma_{H^+})_2}{(m_{H^+} \gamma_{H^+})_1}$$

considerando que  $(m_{H^+})_2 = m_2$  y  $(m_{H^+})_1 = m_1$  y si se toman los coeficientes de actividad del ión igual a la actividad media del electrólito,  $(\gamma_{H^+})_2 = \gamma_2$  y  $(\gamma_{H^+})_1 = \gamma_1$ ; el potencial de unión se expresa con la ecuación:

$$E_j = \frac{2t_- - RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1}$$

$$E_j = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1}$$

recordando que  $(t_+ + t_-) = 1$ ; la fracción  $(2t_- - 1)$  se puede expresar así:  $(t_- - t_+)$  y  $E_j$  se transforma en la siguiente ecuación:

$$E_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1}$$

Esta expresión indica que  $E_j$  está determinado por las actividades de las dos soluciones constituyentes de la unión y la diferencia de los números de transporte de iones de electrólito.

## Potenciales de electrodos estándar a 25°C en las reacciones de oxidación

Eléctrodo	Reacción del electrodo	$\mathcal{E}^{\circ}$ (voltios)
Li   Li <sup>+</sup>	Li(s) = Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+3.045
K   K <sup>+</sup>	K(s) = K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+2.9241
Ca   Ca <sup>++</sup>	Ca(s) = Ca <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+2.87
Na   Na <sup>+</sup>	Na(s) = Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+2.7146
Zn   Zn <sup>++</sup>	Zn(s) = Zn <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+0.7618
Fe   Fe <sup>++</sup>	Fe(s) = Fe <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+0.441
Cd   Cd <sup>++</sup>	Cd(s) = Cd <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+0.403
Pb   PbSO <sub>4</sub> (s), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Pb(s) + SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = PbSO <sub>4</sub> (s) + 2 e <sup>-</sup>	+0.3546
Tl   Tl <sup>+</sup>	Tl(s) = Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0.3303
Ni   Ni <sup>++</sup>	Ni(s) = Ni <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+0.236
Ag   AgI(s), I <sup>-</sup>	Ag(s) + I <sup>-</sup> = AgI(s) + e <sup>-</sup>	+0.1522
Sn   Sn <sup>++</sup>	Sn(s) = Sn <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+0.140
Pb   Pb <sup>++</sup>	Pb(s) = Pb <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+0.1265
H <sub>2</sub>   H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> (g, 1 atm) = 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	±0.0000
Ag   AgBr(s), Br <sup>-</sup>	Ag(s) + Br <sup>-</sup> = AgBr(s) + e <sup>-</sup>	-0.0711
Hg   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (s), Br <sup>-</sup>	2 Hg(l) + 2 Br <sup>-</sup> = Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (s) + 2 e <sup>-</sup>	-0.1385
Pt   Sn <sup>++</sup> , Sn <sup>++++</sup>	Sn <sup>++</sup> = Sn <sup>++++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-0.14
Ag   AgCl(s), Cl <sup>-</sup>	Ag(s) + Cl <sup>-</sup> = AgCl(s) + e <sup>-</sup>	-0.2225
Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s), Cl <sup>-</sup>	2 Hg(l) + 2 Cl <sup>-</sup> = Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s) + 2 e <sup>-</sup>	-0.2680
Cu   Cu <sup>++</sup>	Cu(s) = Cu <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-0.337
I <sub>2</sub>   I <sup>-</sup>	2 I <sup>-</sup> = I <sub>2</sub> (s) + 2 e <sup>-</sup>	-0.5355
Hg   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2 Hg(l) + SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s) + 2 e <sup>-</sup>	-0.6141
Pt   Fe <sup>++</sup> , Fe <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup> = Fe <sup>+++</sup> + e <sup>-</sup>	-0.771
Ag   Ag <sup>+</sup>	Ag(s) = Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-0.7991
Br <sub>2</sub>   Br <sup>-</sup>	2 Br <sup>-</sup> = Br <sub>2</sub> (l) + 2 e <sup>-</sup>	-1.0652
Pt   Tl <sup>+</sup> , Tl <sup>+++</sup>	Tl <sup>+</sup> = Tl <sup>+++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-1.250
Cl <sub>2</sub>   Cl <sup>-</sup>	2 Cl <sup>-</sup> = Cl <sub>2</sub> (g, 1 atm) + 2 e <sup>-</sup>	-1.3595
Pt   Ce <sup>+++</sup> , Ce <sup>++++</sup>	Ce <sup>+++</sup> = Ce <sup>++++</sup> + e <sup>-</sup>	-1.61
Pt   Co <sup>++</sup> , Co <sup>+++</sup>	Co <sup>++</sup> = Co <sup>+++</sup> + e <sup>-</sup>	-1.82

- OBSERVACIONES
- CONCLUSIONES
- RECOMENDACIONES.



OBSERVACIONES.

- 1) Del gráfico  $V$  vs.  $I$  para un circuito eléctrico, se observa una línea recta.
- 2) Del gráfico  $L$  vs. distancia de separación de los electrodos se observa proporcionalidad inversa.
- 3) Del gráfico  $L$  vs.  $A$  se observa una línea recta que indica la proporcionalidad existente entre estas magnitudes.
- 4) El gráfico  $i$  vs.  $t$  indica relación de proporcionalidad inversa.
- 5) Del gráfico  $\log. i$  vs.  $t$  se observa linealidad.

CONCLUSIONES.

- 1) Según el gráfico  $\mathcal{E}$  vrs.  $I$  para un circuito eléctrico se cumple que el potencial  $\mathcal{E}$  es directamente proporcional a la intensidad de corriente  $I$ , y que la Resistencia es independiente de éstas dos magnitudes, demostrándose de ésta forma la ley de Ohm para conductores metálicos.
  
- 2) Cuanto mayor sea el valor de  $L$ , mayor será el flujo de corriente através de la disolución para una misma diferencia de potencial aplicado. De éste modo el valor de la conductancia caracteriza directamente la capacidad de una disolución para permitir el paso de una corriente eléctrica.

Variando la separación y el área de sección de los electrodos, es posible determinar como la conductancia depende de éstos factores.

El resultado de éste experimento nos demuestra que la conductancia es directamente proporcional al área de contacto de los electrodos con la solución e inversamente proporcional a la separación de los mismos (Ver

gráfica), o sea:

$$L \propto \frac{\Lambda}{l} \quad \text{o} \quad L = K \frac{\Lambda}{l} \quad \text{donde:}$$

K = conductancia específica o conductividad.

- 3) La Ley de Ohm se cumple a partir del potencial mínimo de descomposición, es decir, el potencial para el que se inician las reacciones en los electrodos (Ver gráfico conductancia vrs. área). De tal manera que la expresión  $R = \frac{\mathcal{E}}{I}$  se transforma en  $R = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0}{I}$  donde  $\mathcal{E}_0$  = es el potencial de descomposición.
- 4) Se observa linealidad en la gráfica conductancia vrs. área en soluciones de baja concentración y bajas intensidades de corriente, en otras condiciones de concentración e intensidad de corriente no existe linealidad. La linealidad obtenida con las condiciones expuestas inicialmente nos muestra que la Ley de Ohm se cumple en soluciones electrolíticas.

Cualquier explicación o análisis de la conductividad de las disoluciones, debe suponer y demostrar la vali

dez de éstos principios observados. De otra manera la teoría sería inconsistente con la realidad experimental, y, en consecuencia, no tendría valor para la comprensión del fenómeno observado.

- 5) El valor del potencial medido por el voltímetro es el potencial metal-metal, ya que los potenciales de interfase metal-solución son muy difíciles de determinar; casi imposible.
- 6) El principio de electroneutralidad de las soluciones, se cumple, y del análisis de la Figura 14 se llega a lo siguiente:
  - a) La concentración final en las vecindades del ánodo y del cátodo son diferentes.
  - b) En el compartimiento medio no ha habido cambio en la concentración del electrólito.
  - c) La electroneutralidad de la solución se mantiene debido a la existencia del mismo número de cargas positivas y negativas, aunque no estén distribuidas de la misma forma.

en la misma forma.

- 7) La expresión  $q = it$ , no se aplica directamente para el cálculo de la carga total que circula en la solución ya que la corriente ( tal como se observa en la tabla 8 ) no es constante durante el proceso. En el anexo se incluye un método para el cálculo exacto de la carga, con fines analíticos cuantitativos.
- 8) Una aproximación bastante aceptable a nivel básico para el cálculo de la cantidad de carga. Se obtiene utilizando un valor de corriente promedio y el tiempo total que dura el proceso, en la ecuación  $q = it$  encontrando en ese caso la carga promedio que circuló por la solución en ese tiempo.
- 9) Los resultados obtenidos, de la comprobación de la Ley de Faraday indican un porcentaje de error significativo a causa de las condiciones en que se realizó el experimento, los cuales aumentan en gran medida las causas de error a que están sometidas estas experiencias ( 21% error ).

- 10) La diferencia entre la cantidad de sustancia depositada en el cátodo y disuelta en el ánodo puede deberse:
- a) Condiciones experimentales en las que se desarrolló la práctica.
  - b) Reacciones secundarias que ocurren paralelamente a la reacción en estudio.
  - c) El hecho de que sea más difícil la adsorción en el metal de partículas provenientes de la solución, - que la disolución e ingreso de éstas a la solución electrolítica.
- 11) Del gráfico  $i$  vs  $t$  se deduce una relación inversa existente entre éstas magnitudes lo que comprueba que la corriente disminuye a medida que transcurre el tiempo, como una consecuencia del aumento de la resistencia de la solución.
- 12) El área bajo el gráfico  $i$  vs  $t$  representa la -- carga total que a circulado en el tiempo  $t$ .

13) Linealizando el gráfico  $i$  Vrs  $t$ , podemos calcular una constante  $k$  que permita determinar la corriente total según la expresión:

$$i = \frac{i_0}{2.303 k} (1 + 10^{-kt})$$

Donde:  $i$  = Corriente total

$i_0$  = Corriente inicial

$2.303k$  = Pendiente gráfico  $i$  Vrs  $t$

conociendo  $i$  podemos calcular el valor de  $q$ .

RECOMENDACIONES.

- 1) Considerando la amplitud y complejidad de los fenómenos electroquímicos, el presente trabajo, puede utilizarse como una introducción, al estudio de aspectos más específicos para futuras investigaciones.
  
- 2) La experimentación se vio afectada por la situación imperante ( de todos conocida ) lo cual no permitió que se llevaran a cabo las experiencias propuestas; aunque el contenido del presente trabajo contempla aspectos comunes en todos los fenómenos electroquímicos. Por lo que considerando la escases de material bibliográfico en esta área se espera que éste documento contribuya a subsanar en parte este problema, y a la vez se propone su complementación en futuros trabajos de graduación.



A N E X O .

SOBRE ALGUNAS APLICACIONES DE LA  
ELECTROQUIMICA.

UTILIZACION DE LOS COULUMBIMETROS EN METODOS  
ELECTROANALITICOS.

COULOMBIMETRIA.

La coulombimetría es un método electroquímico que utiliza directa o indirectamente la cantidad de electricidad gastada, en una reacción electroquímica como magnitud indicadora de la cantidad de sustancia que existe en una disolución sometida a electrólisis.

Su utilización como método de electroanálisis data del año 1942 cuando Hickling y Lingane en 1945, iniciaron estudios para perfeccionar los instrumentos utilizados (coulombímetros) de modo que pudieran mantenerse constante ya sea el potencial o la corriente durante la operación.

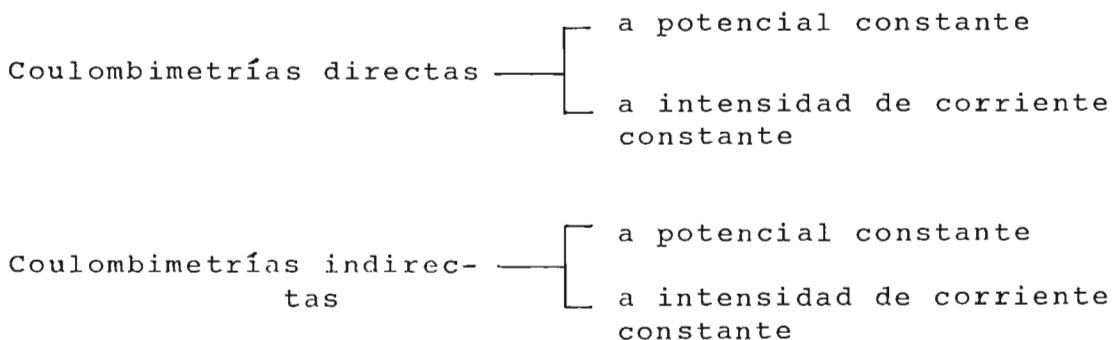
El problema fundamental para medir exactamente la cantidad de electricidad durante una electrólisis esta en el hecho de que la intensidad, el potencial o ambos varían a lo largo de la misma.

La variación del potencial durante la electrólisis puede alcanzar un valor para el cual se inicie una reacción electroquímica diferente a la que estamos considerando y en este caso la corriente que fluye por el circuito no se debe exclusiva

mente a la reacción que nos ocupa.

Por otra parte la corriente tiende a disminuir durante la electrólisis; por lo que se hace necesario hacer limitaciones en las variables y realizar las mediciones coulombimétricas ya sea a potencial constante o a corriente eléctrica constante.

Las técnicas coulombimétricas se clasifican de la siguiente forma:



COULOMBIMETRIA DIRECTA A POTENCIAL CONSTANTE.

Consiste en someter a electrólisis una sustancia capaz de oxidarse o reducirse en un electrodo, cuyo potencial se mantiene constante, y valorar dicha sustancia por el número de coulombios invertidos en la reacción electroquímica correspondiente.

La cantidad de corriente invertida en el proceso, de la electrólisis no puede calcularse por la ecuación  $Q=it$  por que ésta no se mantiene constante.

Será necesario integrar la corriente durante el tiempo en que ha tenido lugar la electrólisis:

$$Q = \int_0^t i_t dt$$

$$Q = \int_0^t i_o 10^{-k} t dt$$

Cuya solución es:

$$Q = \frac{i_o}{2.303 K} (1 + 10^{-k} t)$$

y para valores de temperatura elevada  $10^{-k} t \rightarrow 0$

$$Q = i_t = \frac{i_o}{2.303 K}$$

ya que  $i=i_o 10^{-2.303K} t$

Si graficamos los valores de logaritmo  $i$  contra el tiempo ob tendremos una recta con pendiente  $-2.303 K$  de ahí conocemos  $K$  y por lo consiguiente el valor de  $Q$  seguidamente aplicando  $Q = it$ ; es posible encontrar la corriente que circula por la solución en el tiempo  $t$ .

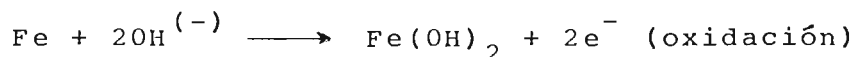
La coulombimetría en cualquiera de sus técnicas constituye un método de análisis cuantitativo de gran importancia por diversas razones.

- 1) Su sensibilidad alcanza valores de detección del orden de  $10^{-7}$  M en las coulombimetrías directas, esto equivale a 0.05 mg totales de iones metálicos aproximadamente.
- 2) Su precisión es muy buena.
- 3) Constituye un método absoluto de análisis ya que el reactivo utilizado es la corriente eléctrica y no es necesaria la intervención de una sustancia química diferente en el sistema.
- 4) Pueden utilizarse reactivos muy inestables, ya que son generados y gastados casi simultáneamente. Ej.:  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Br}_2$ , etc.
- 5) Rapidez -como se pueden manipular diferentes intensidades de corriente las reacciones ocurren en menor tiempo.

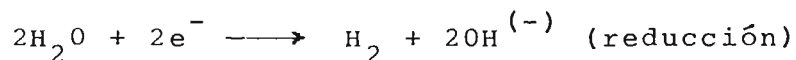
CORROSION Y EFECTO DE PAREJA.

PRINCIPIOS:

La prevención de la corrosión es uno de los más importantes problemas con los que se enfrenta la ciencia moderna. Millones de dólares se gastan anualmente para reponer los materiales que han sido corroídos. La corrosión es una reacción de oxidación, la cual en el caso del hierro puede representarse por la siguiente semirreacción (en ausencia de oxígeno):

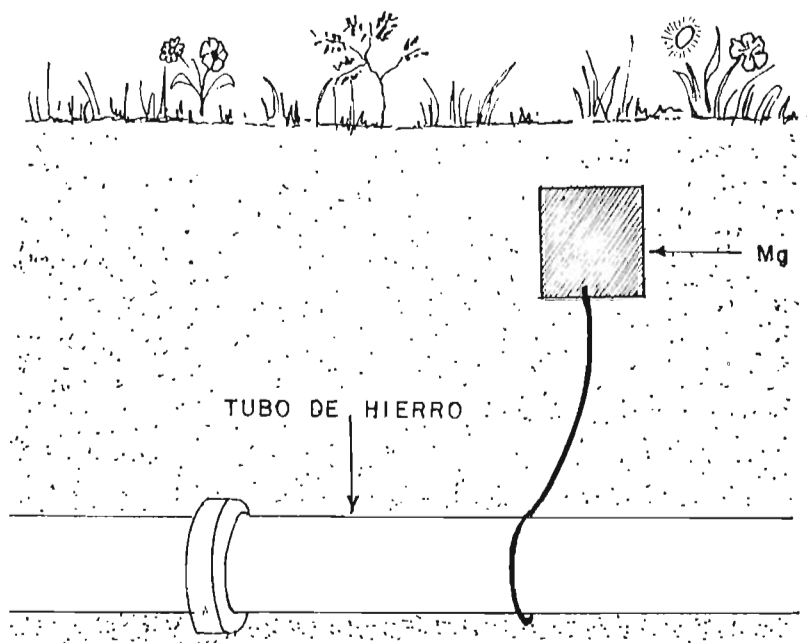


Cuando el agente oxidante es el agua la otra semirreacción es:



Muchos de los métodos para protegerse contra la corrosión son de naturaleza electroquímica, y utilizan principios desarrollados en los primeros experimentos en electroquímica. Uno de tales métodos es conocido como protección catódica o acción de pareja. Esta última se ilustra en la figura siguiente:

FIG. 15



Un tubo enterrado es conectado a un metal activo tal como magnesio, la semirreacción indicada por la ecuación (2) ocurre en la superficie del hierro (el cátodo), pero la fuente de electrones es decir la sustancia oxidada no es el hierro, sino el magnesio por su bajo potencial Red-ox; ya que es más fácil reponer el magnesio que desenterrar la sección de la tubería y cambiarla, ésta es una importante aplicación industrial.

El suelo húmedo es una parte esencial, ya que permite que el magnesio positivo formado en el ánodo y el  $\text{OH}^{(-)}$  nega-

tivo formado en el cátodo emigre y se completa el circuito.

El hierro galvanizado posee un recubrimiento protector de zinc sobre el hierro. Sin embargo, el zinc es un metal (medianamente) bastante electropositivo, el no se corroe rápidamente en el aire y la humedad debido a un recubrimiento de carbonato básico de zinc  $Zn_2 CO_3(OH)_2$  que se forma en la superficie y previene una corrosión posterior.

Si el recubrimiento de zinc es removido, de manera que el hierro es nuevamente expuesto, no habría corrosión apreciable del hierro. Puesto que el zinc es más electropositivo que el hierro, éste funcionará como un cátodo y el zinc será el ánodo durante la corrosión.

El recubrimiento de óxido que se forma en el hierro durante la corrosión no funciona como un recubrimiento protector; éste se adhiere al metal muy pobremente (débilmente) y se desprende con facilidad, exponiendo la superficie metálica nuevamente a la corrosión.

El aluminio es un ejemplo de un recubrimiento de óxido, el cual provee muy buena protección al metal subyacente. Realmente si no fuera por éste recubrimiento de óxido protector el aluminio sería de escaso uso práctico como es -



indicando por su posición en la serie de Fuerzas Electromotrices.

Otro método para prevenir la corrosión envuelve el recubrimiento completo de la superficie de un metal activo (Ej. - Fe), con un metal más noble (Ej. Sn), como se ha hecho con los envases de lata (principalmente en la industria alimenticia). La mayor desventaja en ésta técnica es que, una vez que la superficie es rayada, el metal noble sirve como el cátodo:



y toda la oxidación ( $Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$ ), ocurre en el pequeño ánodo, es decir el hierro expuesto.

La corrosión en éste punto ocurre rápidamente bajo la placa de recubrimiento, causando que ésta se desprenda.

Con el fin de evidenciar los principios descritos anteriormente, se proponen los siguientes experimentos:

#### PROCEDIMIENTO:

##### A) ACCION DE PAREJA:

Colocar un electrodo de cobre en un beaker de 50 ml,

conteniendo 25 ml de ácido sulfúrico diluído, cuidadosamente, examine el electrodo y notar que el  $H_2$  gas se ha formado en la superficie del cobre. Colocar un electrodo de zinc y 25 ml de solución de NaCl 1 M en un beaker de 25 ml.

Conectar los dos electrodos y unir los beakeres por un puente salino de papel filtro, cuidadosamente examine el electrodo de cobre.

- Registre sus observaciones.
- Refiérase a la parte de los principios contenidos en la sección de acción de pareja (comparación de potenciales Red-ox) y explique este resultado.

Si el electrodo fuera fabricado de hierro en lugar de cobre éste reaccionaría al colocarse en la solución de ácido sulfúrico, para formar  $Fe^{+2}$  y  $H_2$ ; sin embargo el conectar el zinc al hierro, éste prevendría la corrosión del metal, formándose  $H_2$  en la superficie del hierro oxidándose el zinc en lugar del hierro.

B) METODOS PARA PREVENIR LA CORROSION.

En esta parte del experimento, se investigará la corrosión de clavos de hierro en contacto con otros metales.

Los clavos se colocarán en un gel conteniendo Fenolftaleína y Ferricianuro de Potasio, que son indicadores para  $\text{OH}^{(-)}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  respectivamente. El gel se utiliza para mantener los clavos en un solo lugar y prevenir, que los productos de corrosión se difundan de las áreas en las cuales son producidas. El gel deberá prepararse cuidadosamente, de acuerdo a las indicaciones siguientes:

- 1) Calentar a ebullición 100 ml de agua destilada en un beaker de 250 ml.
- 2) Añadir 0.5 g de agar-agar.
- 3) Calentar hasta que todo el agar se haya disuelto.
- 4) Disolver 5 g de NaCl y agitar.
- 5) Añadir 2 ml de Fenolftaleína y 1 ml de solución de Ferricianuro de Potasio 0.01M agitar y enfriar.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

- 1- Preparar 6 clavos de hierro con cabeza, limpiarlos su mergiéndolos en un tubo de ensayo que contenga 5 ml de solución de ácido sulfúrico 0.02 %, dejarlos en reposo por 5 minutos.
- 2- Calentar a ebullición 50 ml de agua destilada y transferir los clavos, previamente enjuagados con agua.
- 3- Remover uno de los clavos con pinza, secar y colocarlo en otro tubo de ensayo, cubrirlo con el gel indica dor preparado anteriormente.
- 4- Tomar un segundo clavo del agua, secarlo e insertarlo a través de un pequeño rollo de virutas de cobre, asegurarse que éstas queden firmemente unidas al clavo y colocarlo en un tubo de ensayo como se indica en la - figura y cubrirlo con el gel indicador.
- 5- Tomar un tercer clavo e introducirlo a través de una - pieza de lámina delgada de zinc; y el cuarto clavo a través de una pieza de estaño, colocarlos en tubos de ensayo separados como se indica en la figura y cubrir los con el gel indicador.

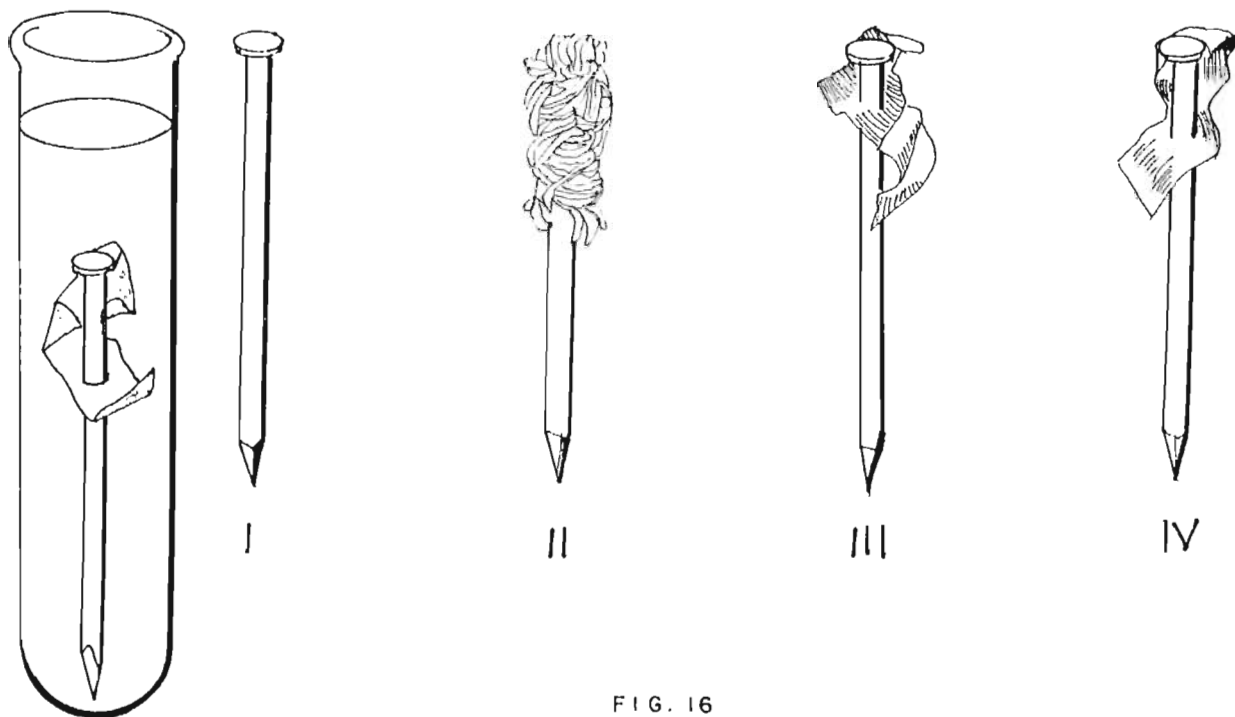


FIG. 16

Identificar los tubos, colocarlos en una gradilla, dejarlos en reposo hasta que se desarrollen áreas coloreadas (rojas y azules).

Sombrear las áreas donde haya desarrollo de color.

Qué conclusión puede obtener respecto a la sustancia que se ha oxidado.

CELDA DE COMBUSTION GRIFFIN.

RECONOCIMIENTO.

Este equipo se deriva de una versión originalmente distribuida por la compañía petrolera ESSO, a la vez agradecemos el permitirnos usar su material escrito en la preparación de éstas instrucciones.

CONTENIDO:

2 Piezas de gasa de níquel de 150 x 150 mm.

1 Resistencia de 100  $\Omega$

1 Resistencia variable de 0 a 10 K  $\Omega$

1 g de Acido cloroplatínico

INTRODUCCION:

La celda de combustible es un dispositivo para convertir la energía química liberada por la oxidación de un combustible directamente a energía eléctrica. Difiere de la celda seca ordinaria o del acumulador, en que el combustible y el oxidante puede ser alimentando a la celda mientras está operando, en lugar de ser almacenada en la unidad. En la mayoría de las baterías, los electrones mismos sirven como combustible y son consumidos durante la operación.

En la celda de combustible, éste y el oxidante reaccionan y sus respectivos electrones producen electricidad; los electrones no son consumidos durante el proceso.

Es fácil hacer que una celda de combustión trabaje pero - es más difícil hacer que ésta opere continuamente, de manera práctica y que a la vez sea económica.

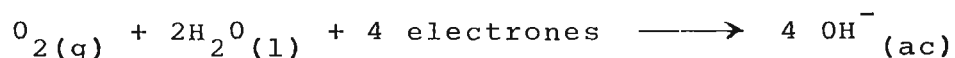
#### PRINCIPIOS:

Básicamente la celda consiste de un electrodo de combustible y un electrodo de oxígeno, ambos están inmersos en un electrólito, el cual es una solución de hidróxido de potasio en agua.

El combustible, metanol, es mezclado con la solución de hidróxido de potasio; aire u oxígeno se burbujea al electrodo de oxígeno.

Las siguientes ecuaciones muestran las reacciones:

a) En el electrodo de oxígeno:



El oxígeno molecular proveniente del aire, necesita 4 electrones para formar 4 iones  $\text{OH}^-$ .





electrodo. La reacción produce ácido metanóico  $\text{HCOOH}$ , agua y electrones. Como hay un exceso de electrones en el electrodo de combustible, si ambos electrodos son conectados por un circuito eléctrico externo, cuatro electrones fluirán del electrodo de combustible al electrodo de oxígeno (el cual tiene deficiencia), por cada molécula de metanol que reacciona. Este flujo de electrones constituye una corriente, la cual puede hacer funcionar una radio o realizar otro trabajo.

Las ecuaciones y el esquema muestran la producción de ácido metanóico ( $\text{HCOOH}$ ), este ácido orgánico inmediatamente reacciona con el hidróxido de potasio para producir la sal de potasio soluble de este ácido.

REACCION:



ESQUEMA TIPICO DE LA CELDA:

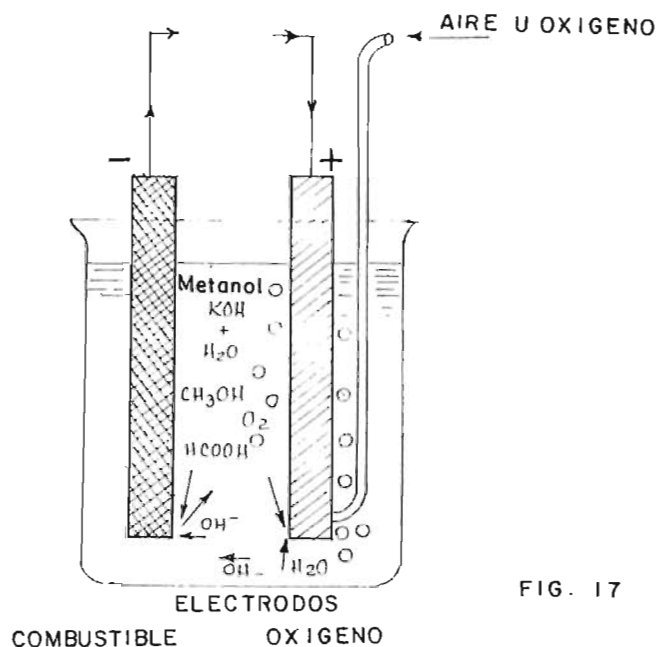


FIG. 17

DESCRIPCION:

Los electrodos de combustible y oxígeno son fabricados de gasa de níquel.

A fin de hacer que la reacción en cada electrodo se realice rápidamente para que se produzca una corriente medible (flujo de electrones) se usan catalizadores.

El catalizador en el electrodo de combustible metanol es negro de platino (una forma de platino metálico finamente dividido), el cual es depositado en la gasa por inmersión

de él en una solución acuosa de ácido cloroplatínico.

El catalizador en el electrodo de oxígeno es la plata la cual es depositada por la inmersión de la gasa en una solución acuosa de nitrato de plata, sin estos catalizadores la reacción procederá demasiado lenta para producir una cantidad de energía apreciable.

PREPARACION:

1- Solución de Hidróxido de Potasio.

Colocar un beaker de 600 ml tipo pyrex en un recipiente fondo plano más grande como una protección contra alguna salpicadura accidental.

Llenar a la mitad el beaker con agua purificada y añadir lentamente con agitación 100 g de hidróxido de potasio. Dejar la solución que enfríe.

2- Solución de Acido Cloroplatínico.

Disolver 1 g de ácido cloroplatínico en 100 ml de agua purificada.

3- Electrodos.

Cortar dos pedazos de gasa de níquel de 50 X 150 mm y limpiarlas en un solvente tal como fluído de encendedor o tricloroeteno para remover la grasa.

4- Electrodo de Combustible.

Sumergir un pedazo de gasa en la solución de ácido cloroplatínico por aproximadamente una hora, girar la gasa varias veces para obtener un recubrimiento de platino. Enjuagar la gasa cuidadosamente en agua y guardar en agua hasta que sea requerido, nunca dejar que se seque. La solución puede guardarse y ser usada nuevamente si se requiere.

5- Electrodo de Oxígeno.

Sumergir la otra porción de la gasa en solución de nitrato de plata por una hora, girando la gasa varias veces para asegurarse que se recubra de plata. Enjuagar y guardar en agua. La solución puede usarse otra vez.

6- Ensamblaje de la Celda:

Usar el beaker conteniendo la solución de hidróxido de

potasio y mantenerla en el recipiente grande.

Colocar los dos electrodos en sitios opuestos del beaker y fijarlos a la orilla o borde por medio de los clips de cocodrilo.

Colocar una varilla de vidrio en el fondo del beaker entre los electrodos e inclinarlo contra el borde. Esto se hace para prevenir que los electrodos puedan entrar en contacto y hacer un cortocircuito en la celda.

Adicionar 35 ml de metanol. Ajustar un tubo de goma entre el electrodo de oxígeno y el lado del beaker.

La celda está ahora lista para operar.

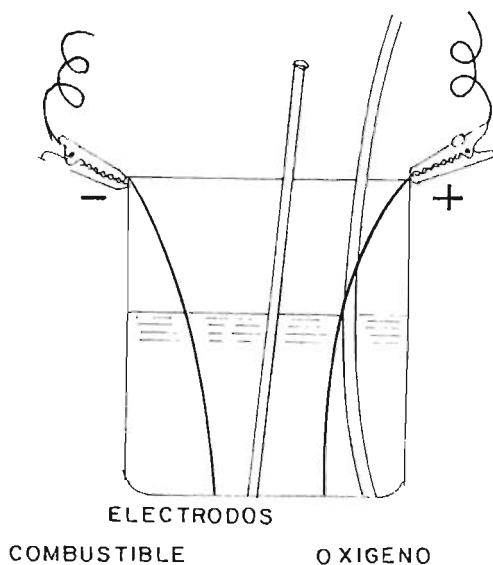


FIG. 18

EFICIENCIA DE LA CELDA.

Esta puede probarse utilizando un voltímetro 0-1 V.D.C. y un amperímetro 0-10 mA. D. C.

Conectar la celda al voltímetro para medir el voltaje a circuito abierto. Luego con el miliamperímetro conectado en paralelo, la corriente fluirá a través de la baja resistencia del amperímetro y el voltaje de la celda caerá casi a cero.

Esta caída de voltaje es debida principalmente a polarización o pérdida de energía en los electrodos. La reacción en cada electrodo tiene lugar en series de pasos complicados.

En algunos de éstos pasos, la energía que será preferible en la forma de electricidad es liberada como calor.

La magnitud de la polarización depende de la velocidad a la cual la reacción tiene lugar, es decir, la cantidad de corriente producida por la celda.

El voltaje de la celda caerá entre 0.1 y 0.2 voltios en lugar de casi a cero. Una proporción grande de la pérdida de voltaje está ocurriendo en el electrodo de oxígeno, donde la mayoría de la reacción está tomando lugar en la región de área relativamente pequeña de la interfase aire-lí

quido la velocidad de reacción es alta por tanto la polarización también es alta. Por el paso de aire u oxígeno a una velocidad controlada, suavemente en el tubo de goma (o usando un flujo controlado de aire comprimido), el oxígeno puede ser alimentado al electrodo de oxígeno e incrementar el área producción de corriente (el cual es el área del electrodo en contacto íntimo con aire y solución). A medida que esto se hace el voltaje subirá.

ADVERTENCIA:

Burbujear el aire suavemente sobre el electrodo a fin de prevenir cualquier rociadura de la corrosiva solución de hidróxido de potasio. El uso de la válvula sin retorno en el tubo se recomienda si el aire es soplado por el tubo con la boca; para prevenir aspirar inadvertidamente la solución.

Conectar la resistencia variable  $0-10\text{ k}\Omega$  en el circuito en lugar de la resistencia de  $100\Omega$  y la relación entre el flujo de corriente y el voltaje (controlado por la cantidad de resistencias), puede ser determinado. Con burbujeo de aire, la potencia de la celda alcanzará  $0.01$  - watts; con oxígeno puro, ésta sería varias veces mayor.

Sin embargo aún sin burbujeo de aire la celda producirá suficiente electricidad para operar un radio transistor simple con audífono; alternativamente un motor de baja potencia, como el minimotor puede ser operado.

ADVERTENCIA:

Casi cualquier operación química puede ser peligrosa debido al descuido. La celda de combustión puede ser construída con completa seguridad, pero recuerde los siguientes puntos:

- a) Todas las sustancias químicas: hidróxido de potasio, metanol, nitrato de plata y el ácido cloroplatínico, - son venenosos-.
- b) Los vapores de metanol son tóxicos e inflamables.
- c) El nitrato de plata y el hidróxido de potasio, son corrosivos y pueden causar quemadas severas, al estar en contacto con la piel u ojos.
- d) El hidróxido de potasio ataca la piel, ropa, superficies pintadas y aluminio. Si el nitrato de plata o el hidróxido de potasio entran en contacto con la piel,



ya sea en solución o estado sólido, lavar la parte expuesta cuidadosamente con agua, en el caso del hidróxido de potasio esto deberá hacerse por al menos 15 minutos y deberá seguirse con un lavado con limón o vinagre, seguido nuevamente por más agua.

VENTAJAS DEL USO DE LA CELDA DE COMBUSTION.

- 1- Opera sin contaminar el medio ambiente.
- 2- No produce ruidos durante su funcionamiento.
- 3- Puede ser alimentado mientras está funcionando.

Esta celda es objeto de estudio y perfeccionamiento, debido a las múltiples ventajas de éste dispositivo único de conversión de energía; se planea generalizar su uso en el futuro; actualmente ya se construyeron prototipos los cuales están siendo probados especialmente en países Europeos.

B I B L I O G R A F I A .

BIBLIOGRAFIA.

1. BERDUGO FLORES, J. B., CHAVEZ GUERRA, J. C., Tesis: Electroquímica Básica de Acumuladores. Universidad de El Salvador, Facultad de Química y Farmacia. 1983.
2. C. L. MANTELL, Electroquímica Industrial. Editorial Reverté, S. A., Barcelona. 1953.
3. COSTA, J. M., Fundamentos de Electróica, Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones. 2a. Edición. Alhambra. Madrid. 1981.
4. CROW, D. R., Principles and Applications of Electrochemistry. London Chapman and Hall. 1974.
5. DASSLER, ADOLF., Electroquímica y sus Fundamentos Físicoquímicos. 1a. Edición. Unión Tipográfica. Editorial Hispanoamericana. México. 1969.
6. F. DANIELLS, R. A. ALBERTY., Experimental Physical Chemistry. Trad. 7a. Edición, McGraw-Hill, - Book Inc. 1970. Xorge Domínguez. Q. Aristo Aguilar Mandujano. 1a. Edición. España.

7. GLADSTONE, S. Introduction to Electrochemistry Nos-  
trans. N. Y. 1942.
8. H. VILLARREAL, Fuentes Electroquímicas de Corriente.  
1a. Edición Limusa Wiley. México. 1973.
9. J. JIMENEZ GONZALEZ, Manual de Experiencias de Elec-  
tricidad. Enosa. Madrid. 1964.
10. LARA NORTALWALTON, EFRAIN ROLANDO, Tesis: Medicio-  
nes Electroquímicas en Acumuladores Acidos de  
Plomo. Universidad de El Salvador, Facultad  
de Química y Farmacia. 1979.
11. POSADAS, DIONISIO, Introducción a la Electroquímica.  
Monografía. O. E. A., 1969.
12. RUBIO, FELIPE LAMBERTO, Electroquímica. 1a. Edición  
Madrid. Tecnos. 1950.
13. V. ALMAGRO HUERTAS, Teoría y Práctica de Electroa-  
nálisis. Editorial Alhambra, S. A., Madrid.  
1969.