



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

"IMPLEMENTACIÓN DE TÉCNICAS FISICOQUÍMICAS
EN MICROESCALA PARA EXPERIMENTOS DE
ELECTROQUÍMICA ELECTRÓDICA"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U Í M I C A
P R E S E N T A:
SÁNCHEZ PÉREZ ARIANA

ASESOR DE TESIS: IQ. GLORIA ANGELA. BORJÓN APÁN RUIZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉX.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Implementación de técnicas fisicoquímicas en
microescala para experimentos de electroquímica electródica.

que presenta la pasante: Ariana Sánchez Pérez
con número de cuenta: 400016526 para obtener el título de:
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 24 de abril de 2007.

- PRESIDENTE IQ. Gloria Angela Borjón Apan Ruiz
- VOCAL Q. Juana Cabrera Hernández
- SECRETARIO MC. Leticia Zúñiga Gómez
- PRIMER SUPLENTE QFB. Dalia Bonilla Martínez
- SEGUNDO SUPLENTE IA. Patricia Becerra Arteaga

INDICE	PAG
OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. CONCEPTOS GENERALES DE ESTADÍSTICA	
1.1 Precisión	6
1.1 Media	7
1.2 Desviación estándar	7
1.3 Coeficiente de variación	7
1.4 Intervalo de confianza	8
1.5 Error porcentual	9
CAPÍTULO II. CELDAS ELECTROQUÍMICAS	
2.1 Generalidades	
2.1.1 Celda	11
2.1.2 Celda electroquímica	11
2.1.3 Ecuación de Nernst	14
2.1.4 Ecuación de Nernst de una reacción de óxido reducción completa	14
2.1.5 Procedimiento para escribir una reacción de celda completa y para calcular su fem	15
2.1.6 Actividad	17
2.1.7 Clasificación de las celdas electroquímicas	17
2.1.8 Batería	19
2.2 Material equipo y reactivos	20
2.3 Procedimiento experimental	21

2.4 Resultados	24
2.5 Análisis de resultados	26
CAPÍTULO III. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA	
3.1 Generalidades	30
3.2 Material, equipo y reactivos	33
3.3 Procedimiento experimental	34
3.4 Resultados	35
3.5 Análisis de resultados	36
3.6 Hoja de cálculo para macroescala	41
3.7 Hoja de cálculo para microescala	43
CAPÍTULO IV. CORROSIÓN	
4.1 Generalidades	46
4.1.1 Corrosión	49
4.1.2 Diagramas de Pourbaix	50
4.1.3 Tipos de corrosión	57
4.1.4 Velocidades de corrosión de los metales	58
4.2 Material y reactivos	59
4.3 Procedimiento experimental	61
4.4 Resultados	62
4.5 Análisis de resultados	

CAPÍTULO V. PROTECCIÓN CATÓDICA

5.1 Generalidades	
5.1.1 <i>Protección catódica</i>	65
5.1.2 <i>Protección catódica con ánodos de sacrificio</i>	65
5.1.3 <i>Protección catódica por corriente impresa</i>	68
5.2 Material, equipo y reactivos	70
5.3 Procedimiento experimental	71
5.4 Resultados	72
5.5 Observaciones y análisis de resultados	73

CAPÍTULO VI. ANODIZADO

6.1 Generalidades	
6.1.1 <i>Anodizado</i>	76
6.1.2 <i>Reacciones en el proceso de anodizado del aluminio, utilizando</i> <i>H₂SO₄ como electrolito</i>	76
6.1.3 <i>Representación esquemática de las etapas de trabajo en la</i> <i>oxidación anódica del aluminio</i>	77
6.1.4 <i>Procesos de anodizado normales para la obtención de capas de óxido</i> <i>no coloreadas</i>	78
6.1.5 <i>Coloración por absorción</i>	78
6.1.6 <i>Coloración electrolítica</i>	79
6.1.7 <i>Compactación de las capas de óxido obtenidas anódicamente</i>	80
6.1.8 <i>Aplicaciones comunes del anodizado</i>	81
6.2 Material, equipo y reactivos	82
6.3 Procedimiento experimental	83

6.4 Observaciones	85
COMENTARIOS	87
CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	91

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por darme la vida, por mis queridos padres, por estar conmigo siempre sobretodo en los momentos más difíciles, por la vida de mi hija, por mi amado esposo y por permitirme terminar este trabajo que significa mucho para mí.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por abrirme las puertas para ser parte de su comunidad.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Por ser la escuela en la que me forme como profesionista.

A la IQ. Gloria Borjón

Por ser una excelente profesora, una gran persona, agradezco el gran apoyo y paciencia para la realización de este trabajo.

A todos mis Profesores

Por compartir conmigo sus conocimientos.

Agradezco a las profesoras Juana Cabrera y Dalia Bonilla, por el interés mostrado y las observaciones para la mejora de este trabajo.

DEDICATORIAS

A mis Padres Elvira y Fausto

Por quererme, por cuidar de mi, por el apoyo incondicional, por que los quiero y admiro mucho.

A mi hija Lupita

Por traer tanta alegría y felicidad a mi vida.

A mi esposo Mauri

Por amarme, por apoyarme, por ser mi amigo y por creer en mí.

A mi hermana María

Por ser una gran hermana, por apoyarme incondicionalmente, por cuidar de mí.

OBJETIVO GENERAL

Implementación didáctica de los experimentos en electroquímica electrolítica a nivel microescala, comparar los resultados con las técnicas a macroescala realizados en el laboratorio de docencia en fisicoquímica. Tomar como referencia los resultados teóricos existentes en la bibliografía. Como una contribución en el mejoramiento de la calidad del ambiente a bajo costo.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Experimentar las técnicas a macroescala y a microescala para los experimentos de celdas electroquímicas, propiedades termodinámicas de una celda electroquímica, corrosión, protección catódica y anodizado, haciendo las adaptaciones necesarias en microescala para obtener resultados que tomen como referencia los resultados teóricos calculados (únicamente para celdas electroquímicas, y propiedades termodinámicas de una celda electroquímica) y compararlos con los resultados a macroescala.
- Realizar un tratamiento estadístico de los resultados experimentales.
- Elaborar una hoja de cálculo con los resultados obtenidos de macroescala y otra con los resultados de microescala del experimento propiedades termodinámicas de una celda electroquímica, con la finalidad de facilitar y corroborar el tratamiento de los resultados que obtengan los alumnos en el laboratorio.

INTRODUCCIÓN

La fisicoquímica es la rama de la química que estudia las propiedades físicas y la estructura de la materia, así como las leyes de la interacción química, energética y las teorías que las gobiernan. Para lograr este propósito se apoya ampliamente en la experimentación, cuyos métodos y técnicas desempeñan un papel tan importante como las leyes, métodos físicos y matemáticos que utiliza¹.

Dado que la fisicoquímica necesita de la experimentación para la observación y mejor comprensión de los conceptos, el trabajo en el laboratorio resulta esencial en el proceso enseñanza-aprendizaje de la materia.

La electroquímica es una parte de la fisicoquímica que trata de la interacción de los fenómenos químicos y eléctricos, el estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones de los electrolitos, estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de dichos sistemas, y que tiene un amplio campo de aplicación como el estudio de pilas, corrosión, métodos de protección.

En las sesiones experimentales de laboratorio correspondiente al tema de electroquímica, se realizan prácticas con el método tradicional de macroescala en el que se usan cantidades apreciables de reactivos que originan gastos elevados en su compra, así como la generación de residuos, por tal motivo, se ha visto la necesidad de implementar el método de microescala que ofrece grandes ventajas como la disminución de la cantidad de reactivos y residuos, además de contribuir a la generación de una cultura de conciencia ambiental.

A raíz de la visita en México del doctor Zvi Szafran² en 1990, entonces director del National Microscale Chemistry Center de Estados Unidos (NMCC), un grupo de personas de diferentes instituciones que asistieron al taller que impartió en la Universidad Iberoamericana (UIA), se interesaron en la microescala, por la importancia y posibilidades de la misma, capacitando parte de su personal en el tema. Instituciones como la UNAM, ESIQIE-IPN, y UIA han dedicado importantes esfuerzos a ofrecer capacitación en la

filosofía y las técnicas de microescala, promoviendo su propia capacitación en el NMCC. También la Sociedad Química de México-Sección de Educación ha realizado eventos de química en microescala en varios congresos nacionales.

En la FES-C, en la sección de fisicoquímica interesados en el trabajo en microescala, han empezado a probar las practicas de laboratorio.

Ventajas más notorias de los métodos en microescala³

- Algunos experimentos realizados comúnmente pueden adaptarse a una técnica de microescala.
- Requiere un menor espacio de almacenamiento de reactivos y materiales.
- Reduce significativamente la cantidad de reactivos usados y residuos generados.
- Disminuye riesgos en la salud originados por la exposición a sustancias potencialmente tóxicas, alérgicas, y cancerígenas.
- Supone un menor tiempo de experimentación, por ejemplo: la velocidad de reacción aumenta al incrementarse la relación *área/volumen* y por tanto la transferencia de masa, por lo que se dedica más tiempo al análisis de resultados.
- Contribuye en la generación de una cultura de conciencia ambiental y de racionalidad en la utilización de los recursos naturales.

Desventajas más notorias de los métodos en microescala

- Necesidad de material y equipo analítico sofisticado y costoso.
- Dificultad de observación de algunos de los fenómenos notorios en escala mayor como la transferencia de calor.
- Requiere de un cuidado escrupuloso, porque un error pequeño puede ser muy significativo en los resultados.

Aún con estas desventajas la técnica en microescala es apropiada para realizar un estudio.

Parte del material que se usa en microescala es semejante al utilizado en el método a macroescala, solo que con un tamaño adaptado a las necesidades propias de los volúmenes utilizados en estas técnicas o bien material de diseño específico.

Sin embargo se sugiere que en los laboratorios de enseñanza docente en una misma sesión de laboratorio, algún equipo trabaje en macroescala y otros en microescala con el fin de no olvidar el buen uso del material de vidrio y equipo para macroescala, porque posiblemente sea con el que estén vinculados cuando salgan a la industria.

Para elegir una metodología de trabajo experimental a microescala es necesario que sea reproducible, por ello cada uno de los experimentos se repitió mínimo 10 veces, determinándose la precisión y se aplicó el análisis estadístico descrito en el capítulo 1.

Los experimentos que se realizaron son: celdas electroquímicas, propiedades termodinámicas de una celda electroquímica, corrosión, protección catódica, y anodizado; cada uno de estos se presentan en un capítulo diferente, la estructura de cada diseño experimental se conforma de generalidades y fundamentos, las aplicaciones, así como el *material, equipo y reactivos, procedimiento experimental, resultados, observaciones, y análisis de resultados.*

Debido a que en el experimento de propiedades termodinámicas de una celda electroquímica, se obtienen resultados cuantificables, se elaboró una hoja de cálculo para macroescala y una para microescala, cuya finalidad es facilitar y corroborar el tratamiento de los resultados obtenidos por los alumnos en la práctica de laboratorio correspondiente.

CAPITULO I
CONCEPTOS GENERALES
DE ESTADISTICA

1.1 Precisión.

La precisión es una medida de la reproducibilidad de un resultado. Si se mide una magnitud varias veces y los valores concuerdan mucho entre sí, se dice que la medida es precisa. Si los valores varían ampliamente, la medida no es muy precisa. La exactitud es una medida de la proximidad del valor medido al valor "verdadero"⁴.

Las medidas experimentales conllevan cierta variabilidad, de modo que no se puede sacar ninguna conclusión con certeza. La estadística nos proporciona medios para aceptar conclusiones que tienen una alta probabilidad de ser correctas y de rechazar conclusiones que no lo son. Se mencionan algunos conceptos básicos de la estadística que son ampliamente empleados para saber si los resultados obtenidos en algunas de las experiencias que se realizaron son ciertos.

Si se repite una experiencia un gran número de veces, y los errores son puramente aleatorios, los resultados tienden a agruparse simétricamente en torno al valor medio. Cuantas más veces se repita la experiencia, más se acercan los resultados a una curva suave llamada distribución gaussiana. En general, no es factible por el límite de tiempo hacer tantas medidas de una experiencia en el laboratorio, por lo que a partir de una pequeña cantidad de resultados se puede estimar los parámetros estadísticos que caracterizan a la población.

Se dice que la variación de los datos experimentales está distribuida normalmente cuando al repetir medidas aparece una distribución en forma de campana. Existe la misma probabilidad de que una medida sea mayor o menor que la media. La probabilidad de observar un valor disminuye a medida que aumenta la distancia de la media.

1.2 Media.

La media constituye el centro de la distribución, \bar{x} , también llamada promedio. Es la suma de los valores medidos dividida por el número de medidas.

$$\bar{x} = \Sigma x_i / n$$

1.3 Desviación estándar.

La desviación estándar, s , es una medida del grado de proximidad de los datos en torno al valor de la media, mide el ancho de la distribución. Cuanto menor es la desviación estándar, más estrechamente se agrupan los datos alrededor de la media.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

La cantidad, $n-1$ se llama grados de libertad.

El cuadrado de la desviación estándar se denomina varianza.

Un experimento con una desviación estándar pequeña, es más preciso que otro con una desviación estándar grande. Una precisión mayor no implica necesariamente mayor exactitud, que significa proximidad a la "verdad".

1.4 Coeficiente de variación.

El coeficiente de variación (CV) es una medida de la variabilidad, también conocida como la desviación estándar relativa (DER).

$$CV = 100 s/\bar{x}$$

El CV o DER, cuyas unidades se expresan en tanto por ciento, es un ejemplo de error relativo, es decir, una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida. Los errores relativos se utilizan con frecuencia al comparar las precisiones de los resultados que tienen diferentes unidades o magnitudes⁵.

1.5 Intervalo de confianza.

El intervalo de confianza es una expresión que indica que es probable que la verdadera media, esté a una cierta distancia de la media obtenida \bar{x} . El termino "confianza" implica que se puede afirmar con un grado de confianza dado, es decir con cierta probabilidad, que el intervalo de confianza si incluye al valor verdadero.

El intervalo de confianza esta dado por:

$$\mu = \bar{x} \pm ts / \sqrt{n}$$

dónde:

t = estadístico de Student

s = desviación estándar medida

n = número de observaciones

A medida que aumenta el nivel de confianza, el tamaño del intervalo debe aumentar también.

El estadístico t de Student se usa muy frecuentemente para expresar intervalos de confianza y para comparar los resultados de diferentes experiencias.

Tabla 1. Valores de t de Student

Grados de libertad	Nivel de confianza					
	50	90	95	98	99	99.5
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500	4.029
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355	3.832
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581
15	0.691	1.753	2.131	2.602	2.947	3.252
20	0.687	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153
30	0.683	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030
40	0.681	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971
60	0.679	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915
120	0.677	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860

1.6 Error porcentual

Cuando se mide una cantidad en el laboratorio, quizá se necesite reportar el error en el resultado, es decir la diferencia entre el resultado y el valor aceptado.

error en la medición = valor determinado experimentalmente - valor aceptado

$$\text{error porcentual} = \frac{\text{error en la medición}}{\text{valor aceptado}} (100\%)$$

CAPITULO II
CELDA
ELECTROQUÍMICAS

2.1 GENERALIDADES

2.1.1 Celda

Una celda es un dispositivo simple de dos electrodos y un electrolito capaz de dar electricidad por la acción química dentro de la celda, o de producir una acción química por el paso de electricidad a través de ella⁶.

2.1.2 Celda electroquímica

Una celda electroquímica, llamada también celda galvánica o celda voltáica, es un dispositivo en el cual se produce una reacción química que da lugar a una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos. Si dichos electrodos están conectados a un circuito externo se produce un flujo de corriente, que puede utilizarse para realizar trabajo⁷.

Las celdas electroquímicas se usan principalmente con dos fines: convertir energía química en eléctrica (galvánica), y convertir energía eléctrica en química (electrolítica).

Una celda galvánica es una celda electroquímica que genera electricidad como resultado de una reacción espontánea que se produce en su interior.

Una celda electrolítica es una celda electroquímica en la que una fuente externa de corriente impulsa una reacción no espontánea⁸.

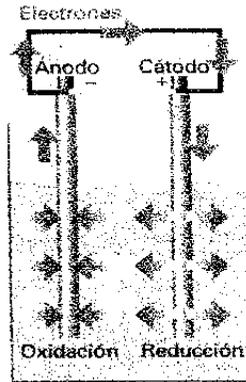


Figura 1. Cuando se produce una reacción espontánea en una celda galvánica se ceden electrones en un electrodo (lugar de la oxidación, el ánodo) y se toman en el otro (el lugar de la reducción, el cátodo), generándose un flujo neto de corriente. Nótese que el signo + del cátodo se puede interpretar como un indicador de que se trata del electrodo por el que los electrones entran en la celda, mientras que el signo - del ánodo marca el punto en el que los electrones la abandonan.

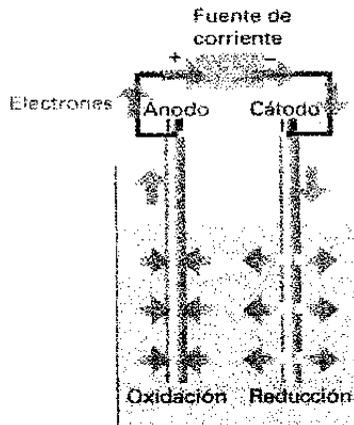


Figura 2. En una celda electrolítica, una fuente externa fuerza el paso de los electrones por el circuito. Aunque el cátodo continúa siendo el lugar de la reducción, ahora es el electrodo negativo, mientras que el ánodo, el lugar de la oxidación, es el positivo.

Si se conecta un galvanómetro en serie con una celda y se cierra el circuito, el galvanómetro sufre una deflexión que indica que la corriente pasa por el circuito, y este paso es una evidencia de que existe una diferencia de potencial entre los electrodos, porque sin ella no es posible que circule electricidad entre dos puntos. Esta diferencia de potencial originada por el flujo de corriente desde un electrodo de potencial más elevado a otro de menor se denomina fuerza electromotriz de la celda, abreviadamente, fem, y se expresa en voltios.

El potenciómetro es un aparato que sirve para medir el voltaje. Sus dos terminales (conectores) se designan con los signos “+” y “-” y se llaman terminales positiva y negativa respectivamente. En una celda galvánica, cuando los electrones van al terminal negativo del potenciómetro, como se ve en la figura 3, el voltaje es positivo.

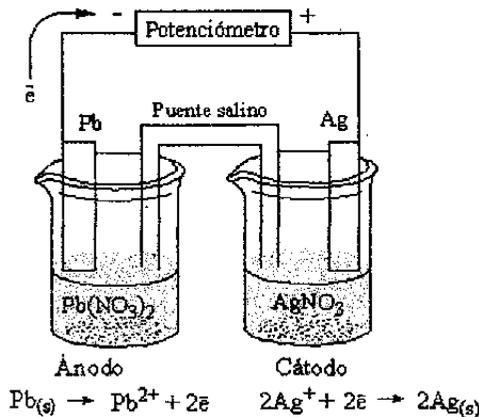
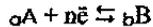


Figura 3. El terminal negativo del potenciómetro se conecta al electrodo de Pb, y el terminal positivo al electrodo de Ag. El voltaje, E, es la diferencia de los potenciales de los dos electrodos. El voltaje indica el trabajo que pueden realizar los electrones al circular de un extremo a otro.

2.1.3 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst da el potencial de un electrodo o semicelda, cuando la actividad de los reactivos no es la unidad. Para la semirreacción:



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(\alpha_B^b / \alpha_A^a)$$

donde

E° = Potencial estándar de reducción (es decir, $\alpha_A = \alpha_B = 1$)

R = Constante de los gases (8.314510 J/K·mol = 8.314510 V·C/K·mol)

T = Temperatura (K)

n = número de electrones en la semirreacción

F = Constante de Faraday (9.6485309x10⁴C/mol)

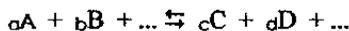
α_i = Actividad de la especie i

Pasando los logaritmos neperianos a logaritmos decimales en la ecuación de Nernst para una semirreacción, y haciendo T = 298.15K (25°C), resulta:

$$E = E^\circ - 0.05916/n \log(\alpha_B^b / \alpha_A^a)$$

El voltaje E, establecido es la diferencia de los potenciales internos de las dos fases.

2.1.4 Ecuación de Nernst de una reacción de óxido-reducción completa



$$E = E^\circ_+ - E^\circ_- - 0.05916/n \log(\alpha_C^c \alpha_D^d / \alpha_A^a \alpha_B^b)$$

donde E°_+ es el potencial del electrodo conectado al terminal positivo del potenciómetro, y E°_- el potencial del electrodo conectado al terminal negativo del potenciómetro.

El voltaje de la reacción completa es la diferencia entre los potenciales de las dos semiceldas.

Por otro lado, si se dispone de los potenciales electroquímicos simples, así como de sus reacciones, se puede predecir la fem y la reacción de la celda.

Cualquier reacción en una celda es la suma algebraica de la de los electrodos simples como tienen lugar en ellos.

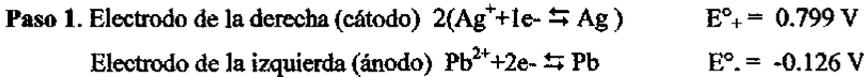
En una celda galvánica: el ánodo es el electrodo negativo y la reacción que en él se presenta es una oxidación, el cátodo es el electrodo positivo y la reacción que en él ocurre es una reducción.

Si se escribe una celda cualquiera con el electrodo negativo en el lado izquierdo, de manera que los electrones fluyen por el circuito externo desde la izquierda a la derecha, la reacción de la celda deducida será de un proceso espontáneo, y la fem será positiva.

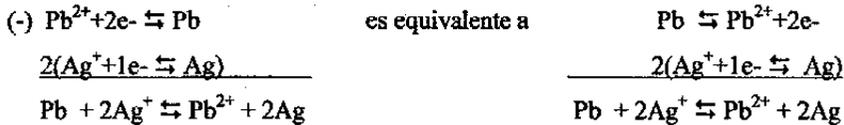
2.1.5 Procedimiento para escribir una reacción de celda completa y para calcular su fem

1. Escribir las semirreacciones de reducción de las dos semiceldas y buscar los correspondientes potenciales estándar de electrodo E°/V (potencial estándar de reducción). Para la semicelda de la izquierda escribir la reacción de oxidación y en la semicelda de la derecha plantear la reacción de reducción. Multiplicar las semirreacciones por el factor que sea necesario para que las dos tengan el mismo número de electrones intercambiados. Cuando se multiplica una reacción por un factor no se multiplica el potencial estándar (E°).
2. Escribir la reacción completa ajustada de toda la celda.
3. Escribir la ecuación de Nernst de la semicelda de la derecha, que se conecta a la terminal positiva del potenciómetro. Su potencial es E_+ .
4. Escribir la ecuación de Nernst de la semicelda de la izquierda, que se conecta a la terminal negativa del potenciómetro. Su potencial es E_- .
5. Hallar el potencial de la celda completa: $E_c = E_+ - E_-$.

Ejemplo. Escribir la reacción de la celda $Pb(s)/Pb^{2+}_{(1M)}/Ag^{+}_{(1M)}/Ag(s)$ y calcular la fem.



Paso 2. Reacción completa de la celda:



El signo negativo entre paréntesis, indica que se esta llevando a cabo en esa semicelda una reacción de oxidación.

Cálculo del potencial para cada electrodo. Los dos potenciales se calculan como de reducción. La concentración de cada especie se sustituye por su actividad, $\alpha = [C]^{\gamma}$.

Paso 3. Ecuación de Nernst del electrodo de la derecha.

$$E_{+} = E^{\circ}_{+} - (0.05916/2) \log ([Ag]^{2}/[Ag^{+}]^{2})$$

$$E_{+} = 0.799 V - (0.05916/2) \log (1/[0.429]^{2}) = 0.7772 V$$

Paso 4. Ecuación de Nernst del electrodo de la izquierda:

$$E_{-} = E^{\circ}_{-} - (0.05916/2) \log (Pb/[Pb^{2+}])$$

$$E_{-} = -0.126 V - (0.05916/2) \log (1/[0.141]) = -0.1511 V$$

Paso 5. fem de la celda

$$E = E_{+} - E_{-}$$

$$E = 0.7772 V - (-0.1511 V) = 0.9283 V$$

Como el voltaje es positivo, la reacción completa es espontánea en el sentido escrito. El plomo se oxida y la plata se reduce. Los electrones circulan del electrodo de la izquierda, en este caso del Pb, al electrodo de la derecha, en este caso de la Ag.

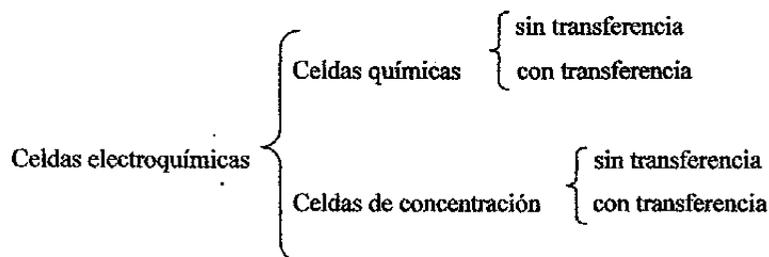
La fem de una celda calculada con la ecuación de Nernst, nos muestra que es función de las actividades de las soluciones electrolíticas, por lo que las concentraciones se corregirán por el coeficiente de actividad para obtener las actividades de los electrolitos usados en cada celda. Por tal motivo es importante revisar el concepto de actividad.

2.1.6 Actividad

La actividad de determinada especie, es su concentración multiplicada por su coeficiente de actividad. El coeficiente de actividad es una medida de la desviación respecto al comportamiento ideal. Si el coeficiente de actividad fuera 1, el comportamiento sería ideal. Actividad:

$$a = [C]\gamma$$

2.1.7 Clasificación de las celdas electroquímicas



a) *Celdas químicas*: la fem se debe a una reacción química que ocurre en la celda.

b) *Celdas de concentración*: la fem es debida al decremento de energía libre que acompaña a la transferencia de materia desde una parte de la celda a otra.

Cada una de éstas involucra unas veces y otras no, de una unión líquida o como usualmente se dice, celdas con o sin transferencia.

a) Celdas químicas

Para tener una celda química, sin unión líquida o sin transferencia, deben seleccionarse dos electrodos y un electrolito, de manera que uno de los electrodos resulte reversible al catión y el otro al anión del electrolito. Poseen extensa aplicación en la evaluación de los potenciales de los electrodos, tipo de las celdas y electrodos, y en la determinación de los coeficientes de actividad de diversos electrolitos a partir de las fem.

Las celdas químicas con transferencia poseen una unión líquida* entre las soluciones de los diferentes electrolitos. La fem total, es la suma algebraica de los potenciales de los dos electrodos, lo cual es válido con cierta aproximación, debido a que el contacto entre soluciones de concentración distinta, de iones diferentes, o ambos, conduce a un potencial de unión E_j . Esto surge de la difusión de los iones a través de la frontera entre las dos soluciones. Por causa del gradiente de concentración que existe a través de dicha frontera, los iones se difunden del lado de mayor concentración al de menor. Si ambos migran con igual velocidad, tal difusión no producirá mayores complicaciones. Sin embargo, éste no es el caso general, sino que los más rápidos cruzan más rápidamente, que los más lentos, y se origina una separación de cargas que a su vez produce un potencial de unión. Por esta razón las celdas químicas con transferencia no son seguras para la medición exacta de la fem de la celda. No obstante en condiciones experimentales adecuadas (utilización de un puente salino como el que se menciona en la nota de pie de página), proporcionan información valiosa, ya que son utilizadas para la evaluación de las actividades y coeficientes de actividad de los iones particulares, pero no exactamente, a causa de la incertidumbre del potencial de unión.

* El medio más simple de formar una unión líquida entre dos soluciones es tenerlas en contacto mediante un puente salino, el cual se supone elimina completamente el potencial de unión y la fem medida, es solo la suma de los dos potenciales electroquímicos. Cuando se utiliza un puente salino elaborado con una solución saturada de KCl, se supone que sus iones poseen igual velocidad y operan para dar potenciales de unión (entre las dos soluciones y el puente) que son de signo opuesto, y de ahí que se cancelan.

b) Celdas de concentración

Proceden de una transferencia de materia desde un electrodo a otro como consecuencia de una diferencia de concentración entre los dos. Diferencia que surge a veces del hecho de que dos electrodos iguales sumergidos en la misma solución pueden estar a una concentración distinta, como en el caso de dos electrodos de hidrógeno sumergidos en una misma solución de sus iones, pero con diferente presión, ó dos electrodos amalgamados de diferente concentración sumergidos en una solución de iones metálicos.

La diferencia de concentración también puede encontrarse no en los electrodos, sino en las soluciones con las cuales se hallan en contacto.

Cuando en las celdas no hay un líquido de unión presente, son sin transferencia.

Cuando hay un líquido de unión entre las dos soluciones de la misma especie, pero de concentración desigual, se denominan celdas de concentración con transferencia.

2.1.8 Batería⁹

Una batería es una combinación de dos o más celdas dispuestas en serie o en paralelo.

Así el acumulador de plomo común es una batería constituida por varias celdas conectadas en serie dentro de un contenedor. Estas celdas contienen electrodos o placas positivas (PbO_2) y negativas (Pb), separadores para mantener apartadas las placas, y un electrolito de ácido sulfúrico.

El voltaje de una batería no depende de su tamaño o el de los electrodos. Su potencial es siempre el mismo para una concentración dada. La única ventaja de los electrodos grandes es su mayor capacidad para suministrar energía eléctrica.

2.2 MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS

Macroescala

Material y equipo	Reactivos
9 vasos de pp de 50 ml	50 ml de c/u de las soluciones:
8 matraces aforados de 50 ml	AgNO ₃ 1M
1 pipeta volumétrica de 25 ml	CuSO ₄ 1M
11 puentes salinos (agar-agar) grandes	CuSO ₄ 0.1M
1 agitador de vidrio	CuSO ₄ 0.01M
1 espátula	H ₂ SO ₄ 1M
1 perilla	KI 1M
1 piseta	Pb(NO ₃) ₂ 1M
3 caimanes con alambre	Zn(NO ₃) ₂ 1M
lija de agua	láminas de 4.5 cm de largo x 2 cm de ancho:
multímetro	3 de cobre
	3 de plomo
	1 de zinc
	1 de Pb/PbO ₂ *
	1 de plata

Microescala

Material y equipo	Reactivos
9 vasos de pp de 10 ml	10 ml de c/u de las soluciones:
8 matraces aforados de 10 ml	AgNO ₃ 1M
pipeta volumétrica de 5 ml	CuSO ₄ 1M
11 puentes salinos (agar-agar) pequeños	CuSO ₄ 0.1M
1 agitador de vidrio	CuSO ₄ 0.01M
1 espátula	H ₂ SO ₄ 1M
1 perilla	KI 1M
1 piseta	Pb(NO ₃) ₂ 1M
3 caimanes con alambre	Zn(NO ₃) ₂ 1M
lija de agua	láminas de 2.5 cm de largo x 0.5 cm de ancho:
multímetro	3 de cobre
	3 de plomo
	1 de zinc
	1 de Pb/PbO ₂ *
	1 de plata

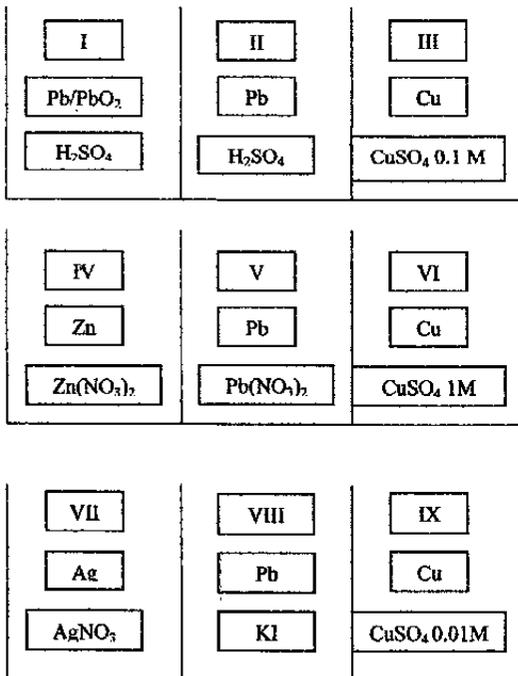
* La lámina de Pb/PbO₂ se hizo por electrólisis a 3 volts, utilizando 2 láminas de Pb sumergidas en solución de H₂SO₄ concentrado durante unos 5 minutos; en el ánodo se forma el PbO₂

2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Colocar los nueve vasos de pp en el orden indicado con números romanos, según la figura 4.
2. Lijar las láminas para limpiarlas de cualquier óxido, colocarlas como se muestra en el sistema de la figura 4.
3. Colocar las soluciones en los vasos de pp de acuerdo a la siguiente distribución, indicada en la figura 4; utilizar 25ml para macroescala y 5ml para microescala.

NOTA: No debe haber mezcla de soluciones, evitar la contaminación en las soluciones, no tirar en la tarja las soluciones. En microescala se recomienda pegar con cinta adhesiva los vasitos a la mesa o bien usar una gradilla para evitar que se volteen.

Figura 4. Semicelda indicada con número romano, placas y electrolito.



4. Uniendo con el puente salino, construir las siguientes celdas y baterías. Verificando que la fem experimental (E_c) registrada con un multímetro digital en la escala de 2 Volts sea positiva.

NOTA: En cada una de las celdas y baterías, utilizar un puente salino recién hecho o nuevo, ya que en algunas celdas hay precipitados que se pegan a la parte de abajo del puente y por tanto puede haber variación en el potencial. En los experimentos donde se utiliza plata, usar los puentes salinos con $AgNO_3$, porque los puentes salinos con KCl la plata reacciona con el Cl formando precipitado de cloruro de plata ($AgCl$).

Celda	Vaso
a) $Cu_{(s)}/Cu^{2+}_{(0.1M)}/Cu^{2+}_{(1M)}/Cu_{(s)}$	III-VI
b) $Cu_{(s)}/Cu^{2+}_{(0.01M)}/Cu^{2+}_{(1M)}/Cu_{(s)}$	IX-VI
c) $Pb_{(s)}/Pb^{+2}_{(1M)}/I_{(1M)}, PbI_{2(s)}/Pb_{(s)}$	V-VIII
d) $Pb_{(s)}/PbSO_{4(s)}, SO_{4}^{-2}_{(1M)}/Pb^{+2}_{(1M)}/Pb_{(s)}$	II-V
e) $PbO_2/H_2SO_{4(1M)}/Pb_{(s)}$	I-II
f) $Pb_{(s)}/Pb^{+2}_{(1M)}/Zn^{+2}_{(1M)}/Zn_{(s)}$	IV-V
g) $Pb_{(s)}/H_2SO_{4(1M)}/CuSO_{4(1M)}/Cu_{(s)}$	II-VI
h) $Pb_{(s)}/Pb^{+2}_{(1M)}/CuSO_{4(1M)}/Cu_{(s)}$	V-VI
i) $Pb_{(s)}/Pb^{+2}_{(1M)}/Ag^{+}_{(1M)}/Ag_{(s)}$	V-VII

Baterías

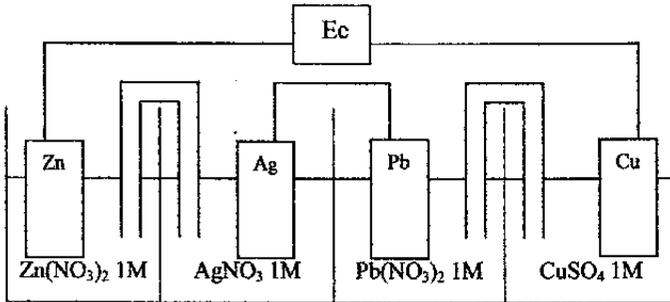


Figura 5. Batería formada por los vasos IV-VII-V-VI

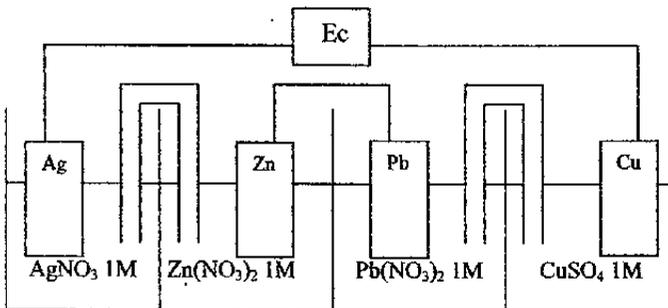


Figura 6. Batería formada por los vasos VII-IV-V-VI

2.4 RESULTADOS

Los resultados de macroescala y microescala se presentan en una misma tabla, numerada por inciso, una tabla por cada celda y batería. El experimento con cada método se realizó diez veces.

A los resultados de fem se les calculó: la media (\bar{x}), la desviación estándar (s), el intervalo de confianza (μ), el coeficiente de variación (CV) y el error porcentual. Las formulas se pueden revisar en el capítulo anterior.

La media, en cada tabla es el resultado de fem que se utiliza para comparar con el resultado de potencial teórico calculado.

En el intervalo de confianza, el primer valor corresponde al valor máximo y el segundo al valor mínimo, en este intervalo deben estar los resultados de fem de las repeticiones de la celda correspondiente. Se toman en cuenta todos los resultados por que la diferencia con respecto a los valores de su intervalo esta en la tercer o cuarta cifra. En el cálculo de intervalo de confianza se utilizó un nivel de confianza de 98%

a) $\text{Cu}_{(s)}/\text{Cu}^{2+}_{(0.1M)}/\text{Cu}^{2+}_{(1M)}/\text{Cu}_{(s)}$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.0141	0.0138
s	0.00119	0.00103
μ	0.0151	0.0147
	0.013	0.0128
CV	8.5	7.2
error porcentual	4.4	2.2

b) $\text{Cu}_{(s)}/\text{Cu}^{2+}_{(0.01M)}/\text{Cu}^{2+}_{(1M)}/\text{Cu}_{(s)}$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.0382	0.0372
s	0.00229	0.00168
μ	0.0402	0.0387
	0.0361	0.0356
CV	5.7	4.3
error	7.8×10^{-3}	6.8×10^{-3}

c) $\text{Pb}_{(s)}/\text{Pb}^{2+}_{(1M)}/\text{Pb}^{2+}_{(1M)}/\text{Pb}_{(s)}$, $\text{PbI}_2(s)/\text{Pb}_{(s)}$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.1975	0.1959
s	0.00108	0.00179
μ	0.1984	0.1974
	0.1965	0.1943
CV	0.5	0.8
error porcentual	2.2	3.01

d) $\text{Pb}_{(s)}/\text{PbSO}_4(s)/\text{SO}_4^{2-}_{(1M)}/\text{Pb}^{2+}_{(1M)}/\text{Pb}_{(s)}$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.1522	0.1614
s	0.01	0.0069
μ	0.1611	0.1675
	0.1432	0.1552
CV	6.5	4.2
error porcentual	15.8	10.7

CELDA ELECTROQUÍMICAS

e) $PbO_2/H_2SO_4(1M)/Pb(s)$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	1.9732	1.9783
S	0.0133	0.0143
μ	1.985	1.991
	1.9613	1.9655
CV	0.6	0.7
error porcentual	1.2	0.94

f) $Pb(s)/Pb^{+2}(1M)/Zn^{+2}(1M)/Zn(s)$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.4676	0.4807
S	0.0283	0.0172
μ	0.4928	0.496
	0.4423	0.4653
CV	6	3.5

g) $Pb(s)/H_2SO_4(1M)/CuSO_4(1M)/Cu(s)$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.6246	0.6353
S	0.006	0.0045
μ	0.6299	0.6393
	0.6192	0.6312
CV	0.9	0.7
error porcentual	0.17	1.14

h) $Pb(s)/Pb^{+2}(1M)/CuSO_4(1M)/Cu(s)$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.4611	0.4587
S	0.0111	0.0048
μ	0.471	0.4629
	0.4511	0.4544
CV	2.4	1
error porcentual	3.08	2.19

i) $Pb(s)/Pb^{+2}(1M)/Ag^+(1M)/Ag(s)$

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.9225	0.9177
S	0.0057	0.0011
μ	0.9276	0.9187
	0.9173	0.9166
CV	0.6	0.1
error porcentual	0.63	1.15

j) IV-VII-V-VI

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	1.8653	1.8624
S	0.0211	0.0229
μ	1.8797	1.8828
	1.842	1.8419
CV	1.1	1.2
error porcentual	5.51	5.65

k) VII-IV-V-VI

	Resultados macroescala	Resultados microescala
\bar{x}	0.9061	0.9184
S	0.0144	0.0055
μ	0.9189	0.9233
	0.8932	0.9134
CV	1.5	0.5
error	0.17	0.16

1.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

De la literatura se tienen los siguientes potenciales de reducción, los coeficientes de actividad, y las actividades de las especies con que se trabajó. Estos datos son útiles para calcular el potencial de cada una de las celdas y baterías.

Potenciales de reducción¹⁰

$E^\circ(\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+/\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}) =$	1.8913	volt
$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) =$	0.7990	volt
$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) =$	0.337	volt
$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) =$	-0.1260	volt
$E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}) =$	-0.3588	volt
$E^\circ(\text{PbI}_2/\text{Pb} + 2\text{I}^-) =$	-0.365	volt
$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) =$	-0.7618	volt

Tabla 2. Coeficientes de actividad en diferentes concentraciones molales

Solución	Coeficiente de actividad		
	1.0 m	0.1 m	0.01 m
AgNO ₃	0.429		
CuSO ₄	0.0423	0.15	0.41
H ₂ SO ₄	0.1316		
KI	0.6460		
Pb(NO ₃) ₂	0.141		
Zn(NO ₃) ₂	0.535		

Actividades de las especies

$a_{\text{Ag}^+} 1\text{M} =$	0.429
$a_{\text{Cu}^{2+}} 1\text{M} =$	0.0423
$a_{\text{Cu}^{2+}} 0.1\text{M} =$	0.015
$a_{\text{Cu}^{2+}} 0.001\text{M} =$	0.0041
$a_{\text{SO}_4^{2-}} 1\text{M} =$	0.1316
$a_{\text{I}^-} 1\text{M} =$	0.646
$a_{\text{Pb}^{2+}} 1\text{M} =$	0.141
$a_{\text{Zn}^{2+}} 1\text{M} =$	0.535

La tabla 3, ejemplifica las reacciones de óxido reducción de cada una de las celdas y baterías, el potencial teórico del cátodo y del ánodo, los resultados de potencial teórico calculado para las celdas y baterías, así como los resultados experimentales de fem en macroescala y microescala.

Tabla 3. Reacciones de oxido reducción de las celdas, potencial teórico calculado, fem en macro y microescala

Inciso	Reacción en el ánodo	Reacción en el cátodo	E Cátodo volt	E ánodo volt	E celda teórico calculado volt	fem macroescala volt	fem microescala volt
a	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.337	0.337	0.0135	0.0141	0.0138
b	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.337	0.337	0.0304	0.0382	0.0372
c	$Pb + 2I^- \rightleftharpoons PbI_{2(s)} + 2e^-$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126	-0.365	0.202	0.1975	0.1959
d	$Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2e^-$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126	-0.3588	0.1808	0.1522	0.1614
e	$Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2e^-$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2H_2O$	1.6913	-0.3588	1.9972	1.9732	1.9783
f	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126	-0.7618	0.6184	0.4676	0.4807
g	$Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2e^-$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.337	-0.3588	0.6281	0.6246	0.6353
h	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.337	-0.126	0.4473	0.4611	0.4571
i	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	$2(Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag)$	0.799	-0.126	0.9284	0.9225	0.9177
j	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	$2(Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag)$	0.799	-0.7618	1.9741	1.8653	1.8624
	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.337	-0.126			
k	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	$2(Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag)$	0.799	-0.7618	1.0794	0.9061	0.9184
	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126	0.337			

En la primera y segunda columna, está la reacción que ocurre en el ánodo y en el cátodo de cada celda. Se sabe quién es ánodo y quién cátodo, revisando los potenciales de reducción; en el sentido de la reducción, al que corresponda el valor más negativo es el ánodo y el valor más positivo es el cátodo.

En la tercera y cuarta columna, están los potenciales de reducción correspondientes al ánodo y al cátodo de la celda.

La quinta columna contiene los potenciales teóricos calculados de acuerdo a la ecuación de Nernst, para cada una de las celdas y baterías.

En la sexta y séptima columna, están el promedio de los resultados de fem experimentales para macroescala y microescala.

En la tabla 3, hay una excepción, en la celda que corresponde al inciso f ($\text{Pb}_{(s)}/\text{Pb}^{2+}_{(1M)}/\text{Zn}^{2+}_{(1M)}/\text{Zn}_{(s)}$) donde la diferencia de potencial es de 0.2Volts tanto en macroescala como microescala respecto al potencial calculado, esta variación puede deberse a que durante la experimentación se observa que en el electrodo de zinc se adhiere el óxido, empañándolo de color oscuro, siendo este óxido el posible causante de la diferencia de potencial.

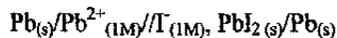
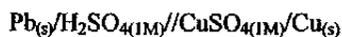
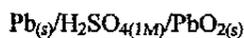
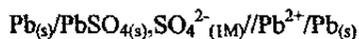
En general, los resultados en macroescala como microescala son similares, por que el error porcentual entre los resultados de un método y otro con respecto a los resultados teóricos calculados en la mayoría de los casos es semejante y esta entre un intervalo de 0.1 a 6. Las celdas en las que el error es grande sería conveniente cambiarlas o bien que fuesen objeto de estudio. También se obtuvieron coeficientes de variación que están dentro de intervalos de 0.1 a 2 y de 4 a 8.

Se aprecia que algunas celdas son de concentración, de precipitación y redox:

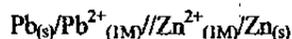
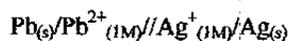
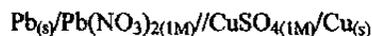
- *Celdas de concentración*



- *Celdas de precipitación*



- *Celdas redox*



CAPÍTULO III
PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS DE
UNA CELDA
ELECTROQUÍMICA

3.1 GENERALIDADES

Los potenciales de los electrodos simples y de las celdas están determinados no sólo por la naturaleza de los constituyentes electroquímicos sino también por la temperatura y las actividades de las soluciones empleadas. La dependencia de las fuerzas electromotrices de las últimas variables mencionadas es deducible termodinámicamente. En una reacción cualquiera tal como



el cambio de energía libre, ΔG como función de las actividades iniciales de los reactivos, y final de los productos, viene dada por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

los valores de a del numerador son las actividades de los productos, y los del denominador de los reactivos.

En 1878 William Gibbs¹¹ llegó a la conclusión de que el trabajo que se efectúa en una celda electroquímica es igual a la disminución de lo que se conoce como energía de Gibbs.

En general, para cualquier reacción en una celda estándar asociada con el paso de n electrones y una fem de E° , el cambio de energía de Gibbs es

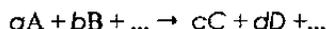
$$\Delta G^\circ = -nFE_c^\circ \quad (1)$$

como este cambio de energía de Gibbs se calcula a partir del valor de E° que se relaciona con una celda en la cual las molalidades son unitarias, el cambio de energía de Gibbs es estándar, como indica el superíndice $^\circ$.

Este mismo argumento es aplicable a cualquier celda, si la fem es E, entonces el cambio de energía de Gibbs es:

$$\Delta G = -nFE \quad (2)$$

ΔG es el cambio de energía de Gibbs cuando la reacción ocurre a las concentraciones que tienen los valores empleados en la celda. Cuando E es positiva, ΔG es negativo; un valor positivo de E significa que la celda funciona espontáneamente y la reacción ocurre hacia la derecha, para cualquier reacción



Como el cambio de energía de Gibbs se puede obtener a partir de la fem estándar de una celda reversible, los valores de ΔS° y ΔH° pueden calcularse haciendo mediciones de fem en cierto intervalo de temperatura.

La relación fundamental¹²

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

y para la reacción total

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

Introduciendo la ecuación 2, se obtiene

$$\Delta S = nF - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (5)$$

El cambio de entalpía es, por tanto

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (6)$$

$$\Delta H = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \right] \quad (7)$$

La determinación de valores de fem a diversas temperaturas constituye un método muy conveniente para obtener valores termodinámicos para reacciones químicas, y se utiliza con frecuencia. Para que los resultados sean confiables, los coeficientes de temperatura deben determinarse con tres cifras significativas, y para ello es necesario efectuar mediciones cuidadosas de temperatura y de fem.

3.2 MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS

Macroescala

Material	Equipo	Reactivos
1 recipiente de vidrio para baño María 2 vasos de precipitados de 50 ml 2 matraces aforados de 50 ml 1 puente salino de KNO_3 1 parrilla 1 agitador de vidrio 1 pipeta de 25 ml 1 perilla 1 piseta lija de agua	Multímetro de alta resistencia. Termómetro.	láminas de 4.5 cm de largo x 2 cm de ancho: 1 de plata 1 de plomo AgNO_3 1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1M Hielo

Microescala

Material	Equipo	Reactivos
1 recipiente de vidrio para baño María 2 vasos de precipitados de 10 ml 2 tapaderas con 2 orificios c/u para los vasos de 10 ml 2 matraces aforado de 10 ml 1 puente salino pequeño de KNO_3 1 parrilla 1 agitador de vidrio 1 pipeta de 5 ml 1 perilla 1 piseta 1 gradilla pequeña para los vasos de 10 ml lija de agua	Multímetro de alta resistencia. Termómetro digital pequeño.	láminas de 2.5 cm de largo x 0.5 cm de ancho: 1 de plata 1 de plomo AgNO_3 1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1M Hielo

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Limpiar perfectamente las láminas de plata y plomo.
2. Construir una celda y conectar el multímetro. Tener cuidado de que los caimanes no toquen las soluciones. Tomar en cuenta la polaridad de los electrodos al conectarlos al multímetro (el electrodo de plomo se conecta al común). Ver figura 7.
3. Medir la fem de la celda a temperatura constante de 5°C (colocar hielo en el baño para tener la temperatura requerida)
4. Aumentar la temperatura del baño en intervalos de 5°C , asegurarse que el sistema este en equilibrio térmico y medir la fem. Llegar a la temperatura máxima de 45°C .

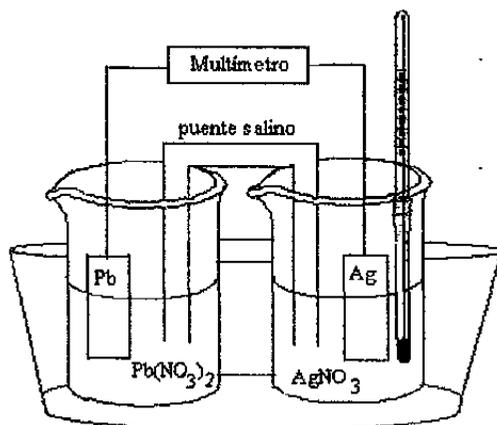


Figura 7. Celda galvánica a temperatura constante

3.4 RESULTADOS

Los resultados se presentan en las tablas 4 y 5 que muestran el promedio (la media, \bar{x}) de la fem de la celda al variar la temperatura, así como la desviación estándar (S), el intervalo de confianza (μ) y el coeficiente de variación (CV).

La tabla 4 es para macroescala y la tabla 5 para microescala.

Todos los resultados son aceptados ya que caen dentro de su intervalo de confianza correspondiente con un nivel de confianza de 98%. También se observa que el valor de la fem es constante en determinada temperatura, en estos casos no hay desviación estándar e intervalo de confianza y coeficiente de variación.

Tabla 4. Resultados de macroescala de la F.e.m. de la celda variando la temperatura.

	Temperatura							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
\bar{x}	0.9307	0.9284	0.9266	0.9246	0.9226	0.920	0.918	0.915
S	0.0004	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0	0	0
μ	0.931	0.928	0.927	0.925	0.923	0	0	0
	0.930	0.928	0.926	0.924	0.922	0	0	0
CV	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05			

Tabla 5. Resultados de microescala de la F.e.m. de la celda variando la temperatura

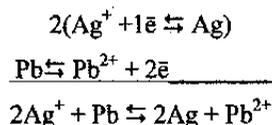
	Temperatura							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
\bar{x}	0.931	0.928	0.9255	0.9235	0.9222	0.9194	0.9164	0.9146
S	0.0005	0	0.0005	0.0005	0.0004	0.0005	0.0005	0.0005
μ	0.931		0.926	0.924	0.922	0.919	0.917	0.915
	0.930		0.925	0.923	0.922	0.919	0.916	0.914
CV	0.05		0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05

3.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Si se comparan los resultados de la media de las tablas 4 y 5 a cada temperatura, se observa que la variación esta en la tercer o cuarta cifra después del punto decimal y los resultados de un método y otro son muy próximos. También se obtuvieron coeficientes de variación muy pequeños alrededor del 0.05, lo cual indica que la variabilidad de los resultados experimentales es mínima.

Como el tratamiento de los resultados es de la misma manera para macroescala y microescala, primeramente se explicará ampliamente como se realizó a macroescala y después de manera resumida para microescala. Al final se hace la comparación del calculo experimental de la energía libre de Gibbs correspondiente a 298.15 K (25°C) para macroescala como microescala, con la energía libre de Gibbs teórica calculada.

La reacción de la celda es :



donde la plata se reduce y el plomo se oxida.

Macroescala

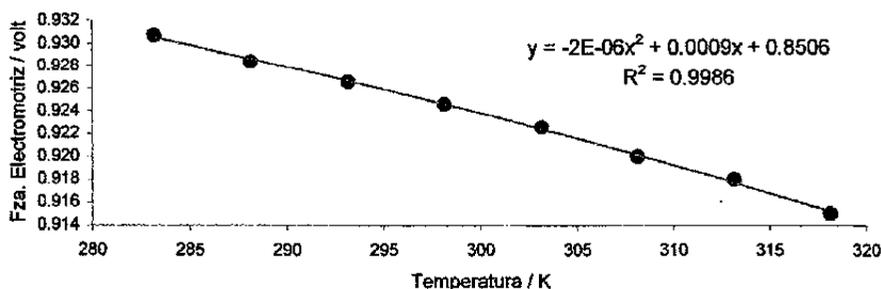
En la siguiente tabla se tiene la media (\bar{x}) de los resultados de la fem con cada temperatura para el método a macroescala.

Tabla 6. Variación de la fem con la temperatura.

T °C	T K	Fem volt
10	283.15	0.9307
15	288.15	0.9284
20	293.15	0.9266
25	298.15	0.9246
30	303.15	0.9226
35	308.15	0.920
40	313.15	0.918
45	318.15	0.915

Se grafica la fem en función de la temperatura (en kelvin). Está gráfica tiene una tendencia lineal, en la que a medida que aumenta la temperatura disminuye la fem.

Gráfica 1. Variación de la fem de la celda con la temperatura



De la ecuación de la recta $y = -2E-06x^2 + 0.0009x + 0.8506$ de la gráfica anterior, se tiene que la fuerza electromotriz E_c , es igual a:

$$E_c = a + bT + cT^2$$

donde: $a = 0.8506$, $b = 0.0009$, $c = -2E-06$, $T = \text{temperatura}$

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

aplicando primer derivada respecto a la temperatura a la ecuación cuadrática:

$$E_c = a + bT + cT^2$$

se obtiene ¹³

$$\delta E_c / \delta T = b + 2cT$$

Para calcular el cambio de la energía libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = -nFE_c$$

donde: $n = 2 \text{ e}^-/\text{mol}$, $F = 96487 \text{ Coulombs/mol}$, $E_c = E_{em}$

El cambio de entropía, ΔS , esta dado por:

$$\Delta S = nF(\delta E_c / \delta T)$$

El cambio de entalpía, ΔH :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

El cambio de la capacidad de calor, ΔC_p :

$$\Delta C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T}$$

$$\Delta C_p = \frac{-nFE_c}{\partial T} + \frac{TnF}{\partial T} \left(\frac{\partial E_c}{\partial T} \right)$$

$$\Delta C_p = TnF2C$$

Tabla 7. Propiedades termodinámicas para cada temperatura experimental

T K	ΔG KJ/mol	$(\partial E_c / \partial T)$ Volt / K	ΔS J / mol K	ΔH KJ / mol	ΔC_p J / mol K
283.15	-179.601	2.03E-03	392.24	-68.538	218.56
288.15	-179.157	2.05E-03	396.10	-65.021	222.42
293.15	-178.810	2.07E-03	399.96	-61.562	226.28
298.15	-178.424	2.09E-03	403.82	-58.026	230.14
303.15	-178.038	2.11E-03	407.68	-54.451	234.00
308.15	-177.536	2.13E-03	411.54	-50.721	237.86
313.15	-177.150	2.15E-03	415.40	-47.069	241.72
318.15	-176.571	2.17E-03	419.26	-43.185	245.58

Microescala

El promedio de los resultados de la fem con cada temperatura se dan en la siguiente tabla.

Tabla 8. Variación de la fem con la temperatura.

T °C	T K	Fem volt
10	283.15	0.931
15	288.15	0.928
20	293.15	0.9255
25	298.15	0.9235
30	303.15	0.9222
35	308.15	0.9194
40	313.15	0.9164
45	318.15	0.9146

Se grafica la fem en función de la temperatura (en kelvin). Está gráfica también tiene una tendencia lineal, en la que a medida que aumenta la temperatura disminuye la fem.

Gráfica 2. Variación de la fem de la celda con la temperatura

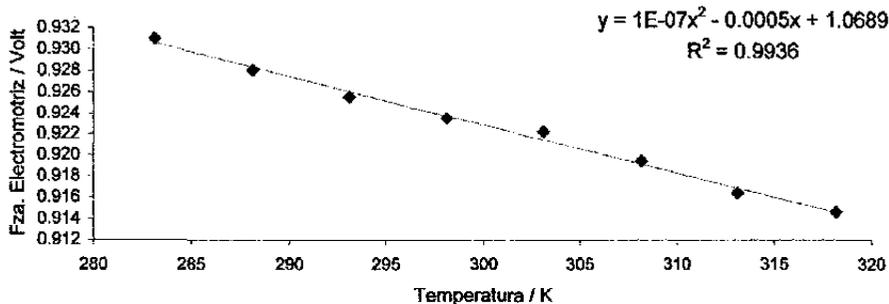
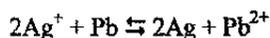
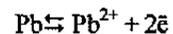
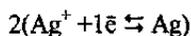


Tabla 9. Propiedades termodinámicas para cada temperatura experimental

T K	ΔG KJ / mol	$(\partial E_c / \partial T)$ Volt / K	ΔS J / mol K	ΔH KJ / mol	ΔC_p J / mol K
283.15	-179.659	5.57E-04	107.415	- 149.244	10.928
288.15	-179.080	5.58E-04	107.608	- 148.073	11.121
293.15	-178.597	5.59E-04	107.801	- 146.996	11.314
298.15	-178.211	5.60E-04	107.994	- 146.013	11.507
303.15	-177.961	5.61E-04	108.187	- 145.164	11.700
308.15	-177.420	5.62E-04	108.380	- 144.023	11.893
313.15	-176.841	5.63E-04	108.573	- 142.842	12.086
318.15	-176.494	5.64E-04	108.766	- 141.890	12.279

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Cálculo teórico en condiciones estándar de la energía libre de Gibbs, para la celda electroquímica empleada.



$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{prod}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{react}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{Pb}^{2+}} - 2\Delta G^\circ_{\text{Ag}^+}$$

$$\text{Datos teóricos}^{14}: \Delta G^\circ_{\text{Pb}^{2+}} = -24.4 \text{ KJ/mol} \quad \Delta G^\circ_{\text{Ag}^+} = 77.1 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -24.4 - 2(77.1) = -178.6 \text{ KJ/mol}$$

Esté valor de la energía de Gibbs (-178.6 KJ/mol) correspondiente a la temperatura de 25°C (298.15 Kelvin) se compara con el resultado de la energía de Gibbs obtenido a la misma temperatura en macroescala y microescala.

$$\text{Macroescala } \Delta G = -178.424 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{Microescala } \Delta G = -178.211 \text{ KJ/mol}$$

Aunque las unidades están en kilojoules, el resultado de la energía de Gibbs en ambos métodos está muy próximo al valor teórico calculado, siendo el resultado del método a macroescala el más cercano.

A continuación, se pueden revisar las hojas de cálculo de los resultados a macroescala y microescala, correspondientes al experimento *Propiedades termodinámicas de una celda electroquímica*.

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

HOJA DE CÁLCULO PARA LA PRÁCTICA DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA EN MACROESCALA

Prof. Gloria Borjón

Alumnos:

- 1.- Ariana Sánchez Pérez
- 2.-
- 3.-
- 4.-

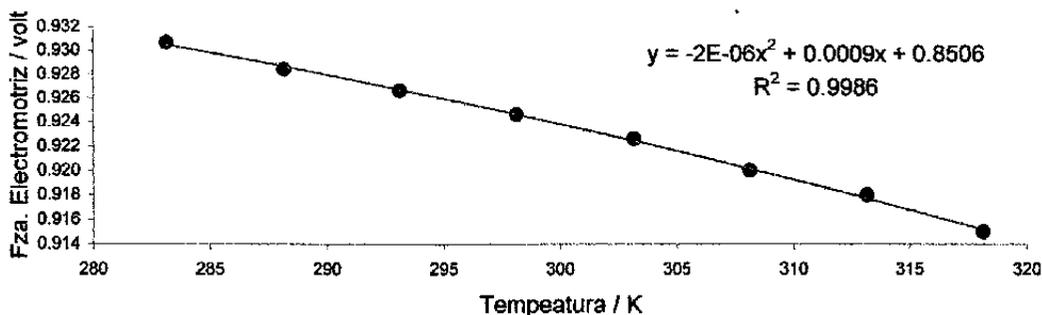


$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7790$ volt
 $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1260$ volt
 $n = 2$ electrones/mol
 $F = 96487$ C

Tabla 1. Variación de la fem experimental con la temperatura

T °C	T K	fem _{exp} volt
10.0	283.15	0.9307
15.0	288.15	0.9284
20.0	293.15	0.9266
25.0	298.15	0.9246
30	303.15	0.9226
35	308.15	0.920
40	313.15	0.918
45	318.15	0.915

Gráfica 1. Variación de la fem de la celda con la temperatura



$$\text{fem} = a + bT + cT^2$$

$a = 0.8506$ volt
 $b = 0.0009$ volt / K
 $c = 2.00\text{E-}06$ volt / K²

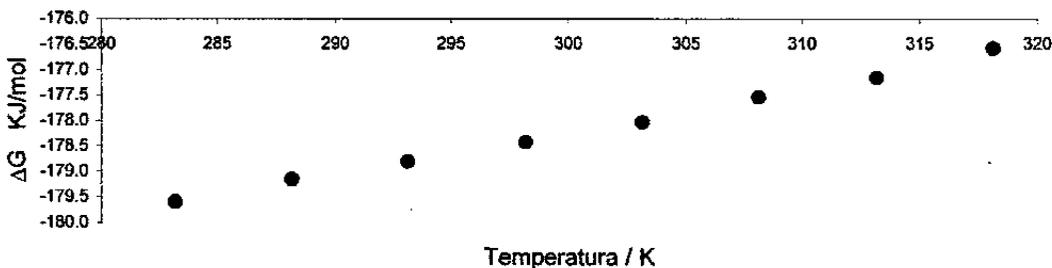
PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

HOJA DE CÁLCULO PARA LA PRÁCTICA DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA EN MACROESCALA

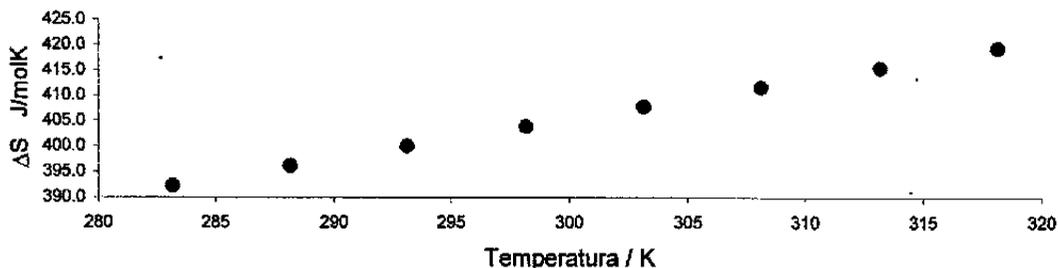
Tabla 2. Propiedades termodinámicas para cada temperatura experimental

T K	ΔG KJ/mol	$(\partial E_c / \partial T)$ Volt / K	ΔS J / mol K	ΔH KJ / mol	ΔC_p J / mol K
283.15	-179.601	2.03E-03	392.24	-68.538	218.56
288.15	-179.157	2.05E-03	396.10	-65.021	222.42
293.15	-178.810	2.07E-03	399.96	-61.562	226.28
298.15	-178.424	2.09E-03	403.82	-58.026	230.14
303.15	-178.038	2.11E-03	407.68	-54.451	234.00
308.15	-177.536	2.13E-03	411.54	-50.721	237.86
313.15	-177.150	2.15E-03	415.40	-47.069	241.72
318.15	-176.571	2.17E-03	419.26	-43.185	245.58

Gráfica 2. Variación de energía libre de la celda con la temperatura



Gráfica 3. Variación de entropía de la celda con la temperatura



PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

HOJA DE CÁLCULO PARA LA PRÁCTICA PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA EN MICROESCALA

Prof: Gloria Borjón

Alumnos:

- 1.- Ariana Sánchez Pérez
- 2.-
- 3.-
- 4.-

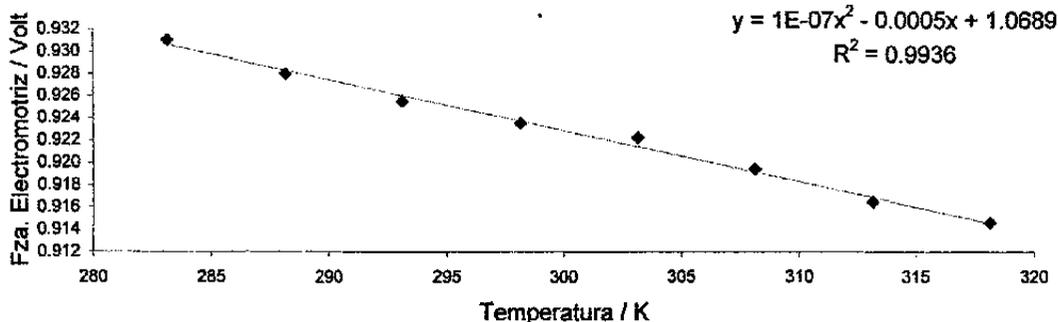


$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7790$ volt
 $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1260$ volt
 $n = 2$ electrones/mol
 $F = 96487$ C

Tabla 1. Variación de la fem experimental con la temperatura

T °C	T K	fem _{exp} volt
10.0	283.15	0.9310
15.0	288.15	0.9280
20.0	293.15	0.9255
25.0	298.15	0.9235
30	303.15	0.9222
35	308.15	0.9194
40	313.15	0.9164
45	318.15	0.9146

Gráfica 1. Variación de la fem de la celda con la temperatura



$$\text{fem} = a + bT + cT^2$$

$a = 1.0689$ volt
 $b = 0.0005$ volt / K
 $c = 1.00\text{E-}07$ volt / K²

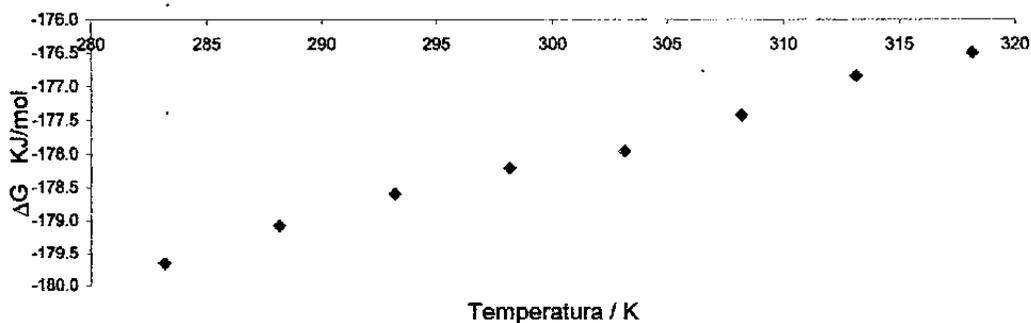
PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

HOJA DE CÁLCULO PARA LA PRÁCTICA PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA EN MICROESCALA

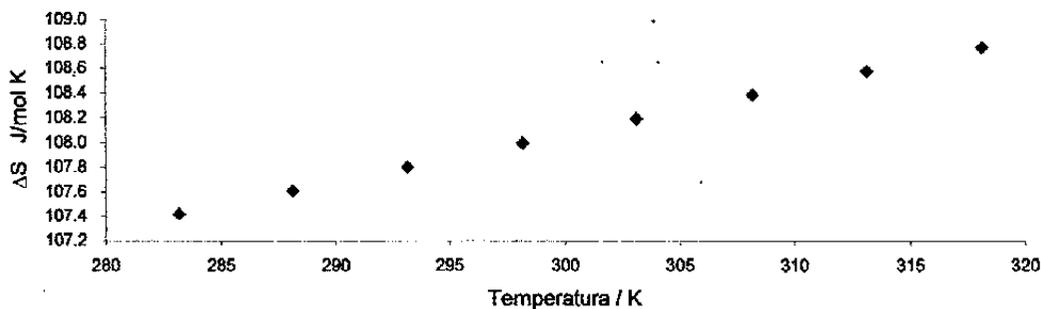
Tabla 2. Propiedades termodinámicas para cada temperatura experimental

T K	ΔG KJ/mol	$(\partial E_c / \partial T)$ Volt / K	ΔS J / mol K	ΔH KJ / mol	ΔC_p J / mol K
283.15	-179.659	5.57E-04	107.415	-149.244	10.928
288.15	-179.080	5.58E-04	107.608	-148.073	11.121
293.15	-178.597	5.59E-04	107.801	-146.996	11.314
298.15	-178.211	5.60E-04	107.994	-146.013	11.507
303.15	-177.961	5.61E-04	108.187	-145.164	11.700
308.15	-177.420	5.62E-04	108.380	-144.023	11.893
313.15	-176.841	5.63E-04	108.573	-142.842	12.086
318.15	-176.494	5.64E-04	108.766	-141.890	12.279

Gráfica 2. Variación de energía libre de la celda con la temperatura



Gráfica 3. Variación de entropía de la celda con la temperatura



CAPÍTULO IV

CORROSIÓN

4.1 GENERALIDADES

4.1.1 Corrosión

La corrosión de los metales significa su transformación a otros compuestos, ya sea sólido ó en solución que hace variar las propiedades, principalmente mecánicas y eléctricas de dichos metales. En esencia la corrosión es un fenómeno que tiende a llevar los materiales a la forma que se les encuentra en la naturaleza originalmente¹⁵.

El estado de existencia más estable de un metal activo es su forma combinada, o dicho desde un punto de vista termodinámico, es el estado de más baja energía, ya sea en forma de óxido, sulfuro, cloruro, sulfatos o carbonatos. Lo que se hace para obtener algunos metales, es extraerlos de los minerales donde están presentes en la naturaleza. De las operaciones que se deben realizar para extraer un metal del mineral, la primordial es la reducción, y la transformación sufrida por el metal que retorna a su estado original es la oxidación. Al obtener un metal en forma libre, poseerá una energía libre elevada y por lo tanto hay fuertes tendencias a bajarla y a estabilizarse, reaccionando con el medio ambiente para volver a su forma oxidada original.

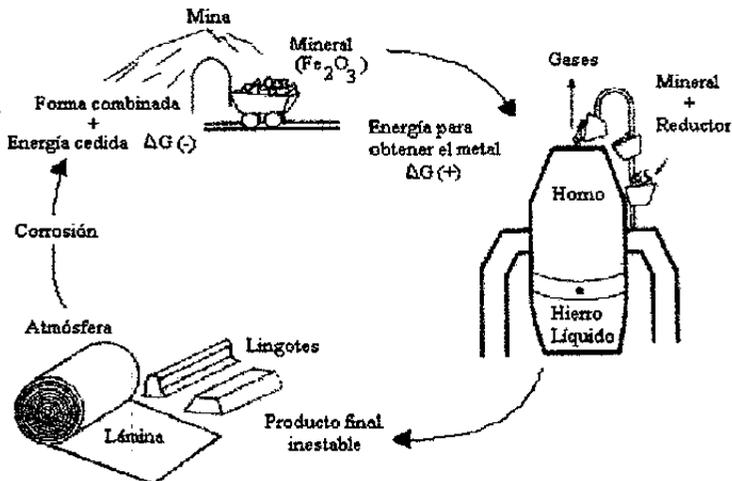


Figura 8. Ejemplo de un proceso que sufre el hierro al salir y regresar a su estado natural

La tendencia a la corrosión entre uno y otro metal difiere debido a que cada metal, está constituido por átomos idénticos y únicos en el universo, cada átomo está formado de un núcleo conteniendo partículas elementales como los protones y los neutrones. Rodeando al núcleo se encuentran los electrones con carga eléctrica negativa que forman una nube que envuelve al núcleo atómico. Los electrones en un átomo ocupan niveles energéticos específicos y de diverso orden, esto es, de acuerdo a la posición de un electrón en el átomo, poseerá mayor o menor energía. Dependiendo de la complejidad del átomo, es decir del número de electrones, las capas y orbitales se irán llenando de éstos en diversos niveles y por lo tanto sus energías serán diferentes del átomo de un metal al átomo de otro metal. Las energías de un átomo surgen de las energías de correlación debidas principalmente a interacciones entre electrones afectando su campo electrostático. Es importante porque las energías que se involucran están directamente relacionadas con la reactividad química o con la tendencia para cambiar a un estado libre, como es el caso de un metal, a un estado de ión metálico, en donde el átomo ha cedido uno o más electrones.

Los metales nobles como el oro y el platino que se encuentran en estado nativo en la tierra, son de los menos activos y por tanto presentan la mayor resistencia a la corrosión y se les refiere como metales relativamente catódicos. En cambio los metales menos nobles como el caso del aluminio y el magnesio, son más activos y poseen una resistencia menor a la corrosión y se les conoce como metales que son relativamente anódicos o reductores.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica que es la que sufre la corrosión, una zona catódica, un electrolito, y el contacto eléctrico entre la zona anódica y catódica. El ánodo y cátodo involucrados se conocen como electrodos.

El término ánodo describe la porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión y en la cual se liberan electrones, pasando el metal a su forma iónica, que puede ser o no soluble.

El término cátodo describe la porción de una superficie metálica en la cual los electrones liberados en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito para llevar a cabo una reducción.

Un electrolito capaz de formar un ambiente corrosivo puede ser una solución, la lluvia, la humedad condensada del aire, el agua dura o salada, los ácidos y los álcalis fuertes.

La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo de las microceldas galvánicas provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo, dando lugar a un consumo de metal en el ánodo.

La energía generada por la corrosión no puede ser recuperada o usada. Se desperdicia sin que se pueda hacer algo, debido a que los procesos de corrosión ocurren a niveles microscópicos, en donde los pares galvánicos son sistemas tan locales que inclusive el conductor eléctrico externo necesario en la pila de corrosión, es la misma estructura metálica que se corroe.

Por ejemplo, el deterioro del acero en la atmósfera, tomando como referencia un acero que solo contenga hierro y 2% en peso de carbono. A nivel microscópico, una sección de la pieza del acero puede presentar la microestructura típica que se presenta en la figura 9.

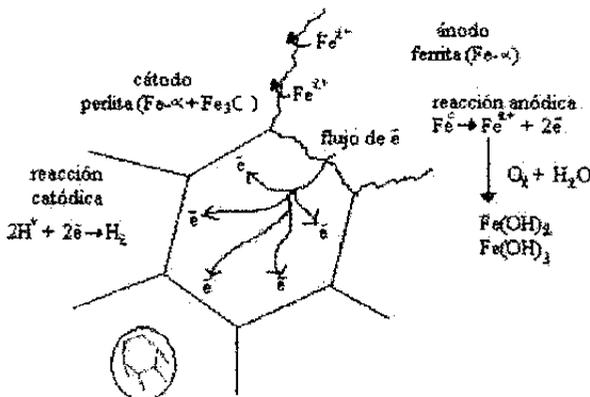


Figura 9. Microestructura típica de una sección del acero.

En la figura 9, se observan principalmente dos fases, una rica en hierro a la que se le llama ferrita, y otra fase conteniendo carburos de hierro a la que se le denomina perlita. Puesto que son dos fases diferentes y ambas son conductoras, es fácil establecer un par galvánico con la presencia de un electrolito como la humedad existente en la atmósfera forma películas muy finas y casi imperceptibles sobre la superficie metálica. Esta película de agua acumulará y concentrará elementos e impurezas que están presentes en el aire, tales como el oxígeno, bióxido de carbono, anhídrido sulfuroso, cloruros, entre otros, dando como resultado una solución muy conductora y agresiva. Así pues tenemos la pila de corrosión, la conexión eléctrica es la misma pieza metálica y el electrolito formado sobre la estructura baña a ambas fases.

La ferrita es siempre anódica (activa) que la fase perlita (noble). La corrosión se produce a nivel de microceldas, millones de estas están distribuidas a lo largo y ancho de la pieza de acero. El mecanismo heterogéneo de la corrosión tiende a fijar las reacciones anódica y catódica en sitios definidos de la superficie metálica, debido a la presencia de diferentes fases metalúrgicas de una aleación, tales como la perlita y la ferrita, producto de variables como: impurezas, distribución no uniforme de esfuerzos en el metal, arreglos diferentes en la red cristalina.

En la parte anódica, el hierro se disuelve a través de cantidades equivalentes a las generadas en el cátodo en el cual los protones toman los electrones liberados por el hierro para transformarse en una molécula de hidrógeno gaseoso, $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}^{2+}$, cuando se tiene un medio ácido como electrolito.

4.1.2 Diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix, dan los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y el agua variando el pH, proporcionando una mejor idea de la tendencia que posee un metal a solubilizarse, a formar óxidos, hidróxidos o si permanece inmune, bajo ciertas condiciones de potencial y de pH.

En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C, son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas de predominio termodinámicamente estables

Un aspecto importante de los diagramas de Pourbaix es que contienen una división del campo gráfico en tres regiones, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su estabilidad en: pasividad, corrosión e inmunidad.

En la zona de pasividad, el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión. En la zona de corrosión el metal se disuelve activamente. En la zona de inmunidad, el metal se encuentra estable bajo condiciones de potencial y de pH.

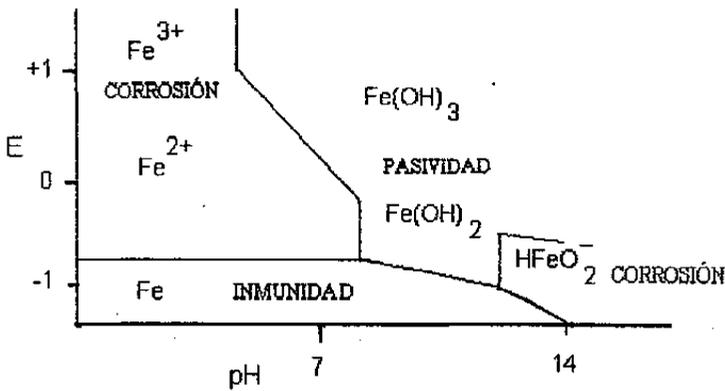
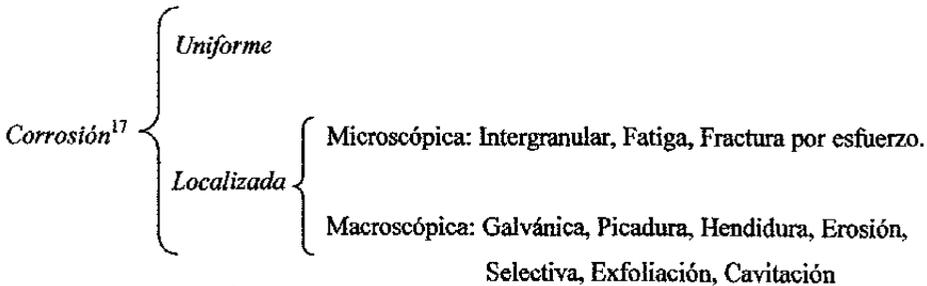


Figura 10. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe/H₂O

4.1.3 Tipos de corrosión¹⁶



CORROSIÓN UNIFORME

La corrosión es uniforme cuando las reacciones de corrosión actúan por igual en toda la superficie del metal, causando una pérdida general del metal.

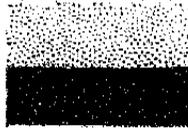


Figura 11. Corrosión uniforme

Si la corrosión está uniformemente distribuida sobre la superficie del metal y se supone que la velocidad del proceso sigue una ley lineal, es posible definir a la corrosión en término de pérdida de material por unidad de área y por unidad de tiempo: miligramos por decímetro cuadrado por día = $\text{mg dm}^{-2}\text{d}^{-1}$

Estas unidades pueden convertirse en velocidad de penetración uniforme, si conocemos la densidad del metal, dando las unidades milímetros por año (mm año), milésimas de pulgada de penetración por año (mpy), etc., refiriéndose a la penetración en el metal y la pérdida de peso del mismo, excluyendo los productos de corrosión adherentes o no adherentes formados en la superficie.

Ejemplos de corrosión uniforme son: la disolución de un metal en un ácido, la formación de herrumbre en el hierro, el empañado de la plata y del níquel, la oxidación de los metales a alta temperatura.

CORROSIÓN LOCALIZADA

La corrosión localizada es común en muchos sistemas metal/medio corrosivo en donde, aunque toda la superficie metálica se corroe, ciertas zonas lo hacen más rápidamente que otras, originando así hoyuelos conocidos como picaduras y fisuras. Toda heterogeneidad tanto en el metal como en el medio corrosivo puede originar ataque localizado.

Tipos de corrosión localizada microscópica

1. Corrosión intergranular.

Es un tipo de ataque localizado, que ocurre en los espacios que limitan los granos de un metal. Los límites de grano son zonas de alta energía debido a la gran proporción de dislocaciones en la estructura natural del material. El material de área limitada que forma los espacios intergranulares actúa como ánodo y está en contacto con las superficies de los granos que son más grandes que actúan como cátodos. Este ataque suele ser con frecuencia más o menos lento, penetrando con profundidad en el metal y algunas veces causa fallas muy peligrosas. Produce pérdida de la resistencia mecánica y la ductilidad. Es común en algunos aceros inoxidable y aleaciones de níquel.

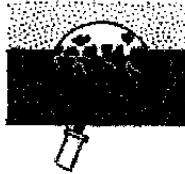


Figura 12. Corrosión intergranular

2. Corrosión por fatiga

En la corrosión por fatiga se presenta una disminución de la capacidad de un metal para soportar esfuerzos cíclicos o repetidos. La superficie del metal desempeña un papel importante, puesto que será la que soporte los mayores esfuerzos y estará sometida a los ataques de los medios corrosivos. La corrosión de la superficie metálica hará disminuir la resistencia a la fatiga y el esfuerzo sobre la superficie, que tenderá a acelerar la corrosión. En condiciones de esfuerzos cíclicos o repetidos, se produce la rotura de las películas protectoras de óxido que evitan la corrosión, con una rapidez mayor que la de la formación de nuevas películas protectoras, teniendo como consecuencia la formación de zonas anódicas en los puntos de rotura, produciendo picaduras que sirven como puntos de concentración del esfuerzo para el origen de grietas que provocan fallas finales.



Figura 13. Corrosión por fatiga

3. Corrosión de fractura por esfuerzo

La corrosión se puede acelerar debido a los esfuerzos, ya sea el esfuerzo residual interno del metal o aplicado desde el exterior. Los esfuerzos internos se producen por la deformación no uniforme durante los trabajos en frío (doblado), por el enfriamiento desigual a partir de temperaturas elevadas y por rearrreglos estructurales internos que implican un cambio de volumen.

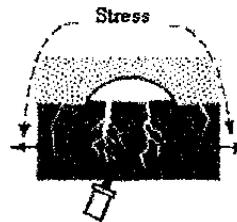


Figura 14. Corrosión de fractura por esfuerzo

Tipos de corrosión localizada macroscópica

1. Corrosión galvánica

La corrosión galvánica tiene una velocidad de corrosión por encima de lo normal, que se asocia con el flujo de corriente a un metal menos activo (cátodo) en contacto con un metal más activo (ánodo) en el mismo ambiente.

La corrosión galvánica se puede evitar aislando los metales uno de otro.

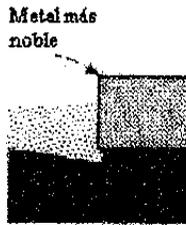


Figura 15. Corrosión galvánica

2. Corrosión por picaduras

Se denomina así al tipo de ataque local que se forma debido a que la velocidad de la corrosión es mayor en unas zonas que en otras, dando como resultado cavidades profundas de diámetro pequeño o depresiones relativamente poco profundas. Este tipo de corrosión la sufre por ejemplo el aluminio y aleaciones de acero inoxidable en soluciones acuosas que contengan cloruros.

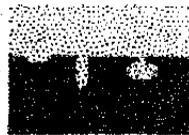


Figura 16. Corrosión por picaduras

3. Corrosión por hendidura

Este tipo de corrosión se produce en una grieta formada por el contacto con otra pieza del mismo u otro metal o con un material no metálico. Cuando esto ocurre, la intensidad del ataque suele ser mayor que en las zonas circundantes de la misma superficie. Este tipo de corrosión se puede deber a una deficiencia de oxígeno en la hendidura, cambios de acidez, acumulación de iones o agotamiento de un inhibidor.

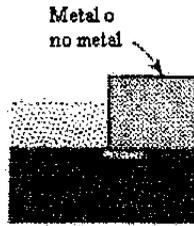


Figura 17. Corrosión por hendidura

4. Corrosión por erosión

Es la destrucción de un metal por la acción combinada de la corrosión y la abrasión o la fricción causada por el flujo de líquido o gas (con sólidos suspendidos o sin ellos). Cuando el líquido o el gas contienen partículas sólidas que son más duras que la superficie metálica afectada, se producirá erosión por la acción combinada de la corrosión y la abrasión. Cuando el líquido o el gas no contenga sólidos suspendidos o contenga partículas más blandas que el metal, la erosión se producirá por fricción. El uso de materiales más duros, los cambios de ambiente y la adición de inhibidores son algunos de los métodos para evitar los ataques por erosión.

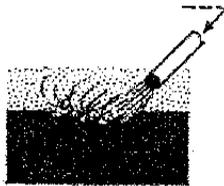


Figura 18. Corrosión por erosión

5. Corrosión selectiva

Cuando un componente de una aleación es removido selectivamente por corrosión, causa diferencias de potencial entre los diferentes constituyentes de la aleación, originando la acción galvánica entre los distintos metales¹⁸. Ejemplos comunes:

La deszincificación que es la corrosión de una aleación de latón que contenga Cu-Zn, donde el producto principal de la corrosión es la oxidación del zinc.

Corrosión gráfica, asociada por lo común con el hierro colado, en la cual el hierro metálico se convierte en producto de corrosión, dejando un residuo de grafito, mezclado con productos de corrosión de hierro.



Figura 19. Corrosión selectiva

6. Corrosión por exfoliación

Corrosión en los límites de grano paralelos a la superficie del metal, donde los productos de corrosión separan el metal. También llamada corrosión laminar.



Figura 20. Corrosión por exfoliación

7. Corrosión por cavitación

La cavitación a menudo ocurre en sistemas hidráulicos, tales como turbinas, bombas y tuberías. Los cambios de presión en un fluido líquido, causan la formación de huecos transitorios o burbujas vacías en la corriente de líquido que pasa sobre una superficie metálica, originando picaduras en esta. Se puede reducir la cavitación utilizando materiales resistentes que minimicen las diferencias de presión en el ciclo, o usando la protección catódica.

4.1.4 Velocidades de corrosión de los metales¹⁹.

- $< 0.13 \text{ mm/año}$.

Los metales presentan buena resistencia a la corrosión, tal que son buenos para su empleo en piezas y elementos importantes, ejemplo: asientos de válvulas, ejes de bombas, muelles.

- de 0.13 a 1.3 mm/año .

Los metales son satisfactorios y pueden tolerar velocidades de corrosión un poco más elevadas que la anterior, se usan por ejemplo en depósitos, tuberías, cuerpos de válvulas.

- $> 1.3 \text{ mm/año}$.

Por lo general no son satisfactorios.

4.2 MATERIAL Y REACTIVOS

Macroescala

Material	Reactivos
6 vasos de pp de 50 ml	láminas de 4.5 cm de largo x 2 cm de ancho:
1 matraz volumétrico de 100 ml	2 de hierro
3 matraces volumétricos de 25 ml	1 de cobre
2 frascos goteros	1 de aluminio
1 agitador de vidrio	1 clavo mediano
1 caja de petri mediana	Agar-agar
1 caimán	Soluciones:
lija de agua	NaCl 0.1%, 25 ml
hilo	NaCl 10%, 100 ml
1 parrilla	HCl 1M, 25 ml
1 perilla	NaOH 0.5N, 25 ml
1 pipeta volumétrica de 25 ml	Fenolftaleína (ff)
1 pipeta graduada de 10 ml	$K_3[Fe(CN)_6]$ al 2%
1 piseta	
2 puentes salinos grandes	

Microescala

Material	Reactivos
5 vasos de pp de 10 ml	láminas de 2.5 cm de largo x 0.5 cm de ancho:
3 matraces volumétricos de 10 ml	2 de hierro
1 matraz volumétrico de 25 ml	1 de cobre
2 frascos goteros	1 de aluminio
1 agitador de vidrio	1 clavo pequeño
1 caja de petri pequeña	Agar-agar
1 caimán	Soluciones:
lija de agua	NaCl 0.1%, 10 ml
hilo	NaCl 10%, 25 ml
1 parrilla	HCl 1M, 10 ml
1 perilla	NaOH 0.5N, 10 ml
1 pipeta volumétrica de 5 ml	Fenolftaleína (ff)
1 pipeta graduada de 1 ml	$K_3[Fe(CN)_6]$ al 2%
1 piseta	
2 puentes salinos pequeños	

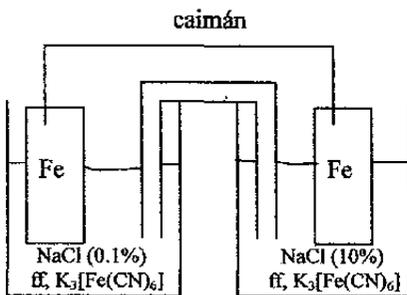
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Construir las siguientes celdas, como se muestra en los sistemas I y II, que se visualizan en las figuras 21 y 22.

Para macroescala utilizar 25ml de cada una de las soluciones correspondientes, 2 gotas de ff (fenolftaleína) y 4 gotas de $K_3[Fe(CN)_6]$. En microescala utilizar 5 ml de cada una de las soluciones, 1 gota de ff y 2 gotas de ferricianuro de potasio respectivamente.

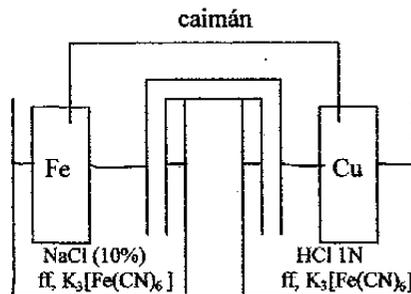
Sistema I.

Figura 21. Celda de corrosión debida a una diferencia de concentración.



Sistema II.

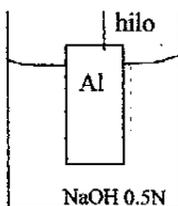
Figura 22. Celda de corrosión galvánica.



2. Montar el siguiente sistema. 25 ml para macroescala y 5 ml para microescala.

Sistema III.

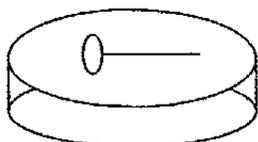
Figura 23. Corrosión uniforme del aluminio



3. Colocar el clavo en la caja de petri. Tanto en macroescala como en microescala utilizar la cantidad necesaria de NaCl al 10% con agar-agar (calentar hasta disolver el agar-agar en la solución de NaCl) para que se cubra el clavo, agregar gotas de ferricianuro y fenofaléina sobre todo el clavo.

Sistema IV.

Figura 24. Observación de zonas anódicas y catódicas.



NaCl 10%, 2g de agar-agar y
gotas de ff, $K_3[Fe(CN)_6]$

4.4 RESULTADOS

En las dos técnicas se observó lo mismo en todos los sistemas.

Sistema I

Formación de color azul de turnbul alrededor del electrodo de Fe sumergido en la solución de NaCl al 10%, mientras que el electrodo de Fe sumergido en la solución de NaCl al 0.1% permanece como tal y se observa color rosa alrededor del electrodo de hierro.

Sistema II

Hay formación de color azul de turnbul alrededor de la lámina de Fe sumergida en NaCl, y posteriormente cambio poco a poco el color de la solución de amarillo a amarillo verdoso.

En la lámina de Cu, se observa formación de burbujas muy pequeñas.

Sistema III

Desprendimiento de gran cantidad de burbujas alrededor de la lámina de aluminio (Al), y al sacar la lámina del vaso se ve desgastada.

Sistema IV

Se observó, color azul en la cabeza y punta del clavo, color rosa en el cuerpo del clavo.

4.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Sistema I

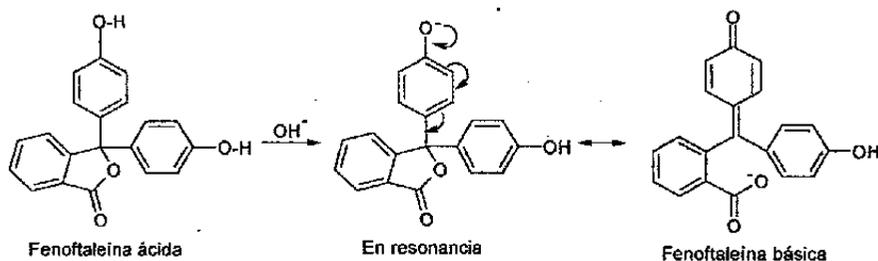
La formación de color azul de turnbul²⁰ alrededor del electrodo de Fe sumergido en la solución de NaCl al 10%, indica que se está oxidando, porque está en la solución más concentrada que representa el medio más agresivo; los dos electrones que pierde al pasar de Fe a Fe²⁺ viajan a través del caimán (conductor metálico externo), para reducir al hidrógeno H⁺ a H₂ (proveniente de la disociación del agua, H-OH) que se desprende alrededor del electrodo de Fe de la solución menos concentrada; los iones OH⁻ en exceso en la solución, atraen al hidrógeno del O-H de la molécula de fenolftaleína, para que ésta entre en resonancia y todos sus dobles enlaces queden conjugados, teniendo así el color rosa característico de la forma básica.

Entonces:

NaCl al 10%: $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ (color azul)

NaCl al 0.1%: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ (de la aparición del color rosa se puede deducir esta reacción)

Exceso de OH⁻ en solución, reacciona con el H de la molécula de fenolftaleína.



Utilizamos la fenolftaleína porque es un indicador ácido- base común, por su transición de incolora a rosa en el intervalo de pH 8.0 a 9.6.

El cambio de coloración de la fenolftaleína, de incolora a rosa se debe a que el ión hidróxido atrae un protón del enlace O-H, en la molécula de fenolftaleína en forma ácida,

dejando al oxígeno con carga negativa, que al deslocalizarse hacia el anillo, entra en resonancia, originando conjugación en todos los enlaces, para dar el color rosa.

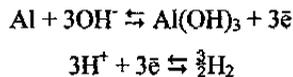
Sistema II

Como ya se mencionó, el color azul de turnbul se debe a la oxidación de Fe a Fe^{2+} , que al combinarse con el color amarillo del ferricianuro de potasio, origina el amarillo verdoso.

En la lámina de Cu, la formación de burbujas representan la reducción del hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$), ocasionada por los electrones provenientes de la oxidación del hierro que viajan a través del circuito, aquí no aparece el rosa pues el medio es ácido.

Sistema III

El desprendimiento de muchísimas burbujas alrededor de la lámina de aluminio (Al), es porque el Al tiende a disolverse en medios básicos de manera uniforme:



Para formar hidróxido de aluminio, y los 3e^- que se liberan reducen al hidrógeno del agua, debido a la rapidez de formación del complejo por acción del OH^- , el desprendimiento de hidrógeno es elevado.

Sistema IV

La formación de pequeñas zonas de color rosa y azules se debe a que el clavo contiene en su mayoría hierro, un pequeño porcentaje de carbono y seguramente algunos otros metales que le proporcionen resistencia mecánica y a la corrosión, con lo cual hay homogeneidad en la misma pieza por pequeña que sea, dando como resultado, formación de zonas anódicas y catódicas. En el sistema, las zonas catódicas son de color rosa porque la fenolftaleína pasa de forma ácida a básica y el H^+ que pierde de su estructura en el enlace O-H para que se lleve la transición, se reduce a H_2 , y las anódicas de color azul de turnbull por la oxidación del hierro metálico a ión ferroso, $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, este color aparece donde el metal lleva trabajo mecánico.

CAPÍTULO V

PROTECCIÓN CATÓDICA

5.1 GENERALIDADES

5.1.1 Protección catódica

Se atribuye al inglés Davy²¹ la paternidad del descubrimiento de la protección catódica, ya que en 1824, para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizó por primera vez bloques de zinc.

La protección catódica es quizás el método electroquímico más importante de todos los empleados para prevenir y controlar la corrosión de estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos agresivos; se puede realizar conectando el metal que se requiere proteger a otro metal menos noble, que actuará entonces como ánodo de sacrificio ó bien, conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente exterior de corriente continua.

El primer caso constituye la protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio y el segundo la protección catódica por corriente impresa.

En la aplicación general de la protección catódica por corriente impresa o por ánodos de sacrificio es conveniente emplear alguna clase de recubrimiento aislante, y esta es la combinación aceptada en la práctica actual.

5.1.2 Protección catódica con ánodos de sacrificio

El metal que actúa como ánodo se "sacrifica" (se disuelve) a favor del metal que actúa como cátodo, por esto el sistema se conoce como protección catódica por ánodos de sacrificio, y se ilustra en la figura 25. Los ánodos de sacrificio sirven esencialmente como fuentes de energía eléctrica transportable y son útiles en particular cuando no es posible obtener energía eléctrica con facilidad o cuando no es económico instalar líneas de energía para este propósito.

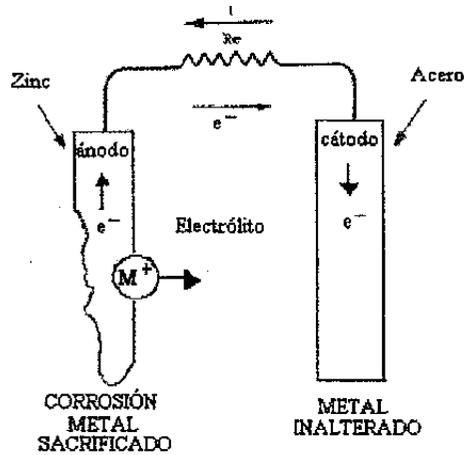


Figura 25. Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio

Las propiedades que debe reunir un metal anódico son las siguientes²²:

1. Tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (que es el metal que normalmente se protege) a $-0.80V$. Sin embargo el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar alrededor de $-0.95V$.
2. Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar tendencia pequeña a la polarización, no se deben formar películas pasivantes protectoras ni tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
3. Tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg de material (A-h/kg).
4. En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
5. Ser de fácil adquisición y poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
6. Tener un costo razonable, para lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el zinc, magnesio, aluminio y sus respectivas aleaciones pueden ser considerados como materiales en el uso de ánodos de sacrificio. Otros posibles candidatos, como los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalinotérreos (Be, Ca, Sr), quedan descartados porque son demasiado activos y tienen un sobrepotencial de hidrógeno pequeño y un potencial de disolución muy elevado, otros como el Cr también quedan descartados porque son fácilmente pasivables.

Zinc

Tiene una gran utilidad como ánodo de sacrificio para la realización de la protección catódica en agua de mar de: buques, andenes marítimos, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas, plataformas de perforación de petróleo, depósitos de agua, condensadores, etc.

Uno de los factores que más pueden limitar su uso, es la resistividad del medio agresivo (inferior a 5000ohms-cm), y cuidar su utilización en aguas dulces a temperatura arriba de 65°C, porque en estas condiciones puede invertir su polaridad y hacerse catódico con relación al acero.

Magnesio

Puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento, en un medio de resistividad elevada (10000 ohms-cm) tal como es el caso de un suelo arenoso.

No son recomendables estos ánodos para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos. Su mejor campo de aplicación es en los medios de resistividad elevada (entre 5000 y 20000ohms-cm).

Aluminio

Su empleo como ánodo de sacrificio está limitado porque se le forma una película de óxido de aluminio que lo hace muy resistente a la corrosión y por tanto al "sacrificio". Sin embargo, tiene una elevada capacidad de corriente, un solo ánodo de aluminio puede ejercer la acción de tres iguales de zinc, para una misma duración del ánodo. Para la utilidad del Al como ánodo, se han realizado investigaciones cuyo objetivo principal ha

sido la búsqueda de elementos de aleación que limiten la pasivación anódica del mismo. De las aleaciones de aluminio desarrolladas, la de Al-In-Zn es la más utilizada, con un potencial alrededor de $-1.05V$, y alcanza un rendimiento de 95%.

El campo de aplicación de los ánodos de Al es semejante al de los de Zn y su comportamiento es satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en aguas dulces.

La siguiente tabla puede ayudar en la selección de un material anódico.

Tabla 10. Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos.

Ventajas	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> • Fácil de instalar. • No se necesita de una fuente de corriente continua ni de un regulador de voltaje. • No provoca problemas de interferencia. • Bajo costo de mantenimiento. • Permite obtener una distribución de corriente uniforme. • Se puede aumentar el número de ánodos, con el sistema en operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Corriente suministrada limitada. • Ineficaz en ambientes de resistividad elevada. • Costo inicial alto. • Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar.

5.1.3 Protección catódica por corriente impresa

El sistema de protección catódica por corriente impresa llegó aproximadamente cien años después que el de ánodos de sacrificio. En este tipo de protección se utiliza la corriente suministrada por una fuente continua para alimentar la corriente necesaria en la protección de una estructura²³.

La protección catódica por corriente impresa se consigue uniendo eléctricamente la estructura que se trata de proteger con el polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua (pura o rectificada) y el positivo con un electrodo auxiliar (por lo general de hierro, grafito, chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, titanio platinado, etc.), que cierra el circuito.

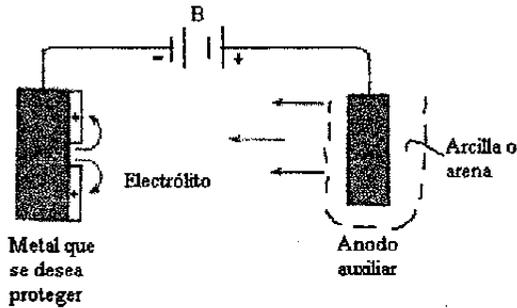


Figura 26. Protección catódica por corriente impresa

La corriente abandona el ánodo auxiliar (conductor metálico) y entra en las áreas catódicas y anódicas de las pilas de corrosión, retornando a la fuente de corriente continua B. Cuando las áreas catódicas están polarizadas por una corriente externa hasta alcanzar el valor del potencial en circuito abierto del ánodo, toda la superficie está al mismo potencial y no fluye corriente de acción local. Por lo tanto el metal no puede corroerse mientras se mantenga la corriente externa. El voltaje a aplicar solo debe ser suficiente para suministrar una densidad de corriente adecuada a todas las partes de la estructura protegida.

Tabla 12. Ventajas y limitaciones de la protección catódica con corriente impresa

Ventajas	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> • Puede diseñarse para un amplio intervalo de potencial y corriente. • Un ánodo puede suministrar una gran corriente. • Con una sola instalación se pueden proteger superficies muy grandes. • Potencial y corriente variables. • Se puede utilizar en ambientes de resistividad elevada. • Eficaz para proteger estructuras no recubiertas o mal recubiertas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede causar problemas de interferencia. • Está sujeto a rotura de la fuente de corriente. • Requiere de una inspección periódica y de mantenimiento. • Requiere de una fuente de corriente continua. • Posibilidad de condiciones de sobreprotección con daños a recubrimientos y problemas de fragilización por la acción del hidrógeno. • Tiene un costo elevado.

5.2 MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS

Macroescala

Material	Equipo	Reactivos
3 vasos de pp de 50 ml	fuelle de poder	láminas de 4.5 cm de largo x
1 matraz volumétrico de 100 ml	reloj	2 cm de ancho:
1 matraz volumétrico de 10 ml		1 de hierro
2 frascos goteros		1 de zinc
1 pipeta volumétrica de 25 ml		1 tira de magnesio
1 perilla		1 puntilla de grafito
1 agitador de vidrio		NaCl 10%, 100 ml
lija de agua de poro fino		Solución de fenolftaleína (ff)
1 piseta		K ₃ [Fe(CN) ₆] al 2% (fc)
2 caimanes		papel para medir pH
alambre para conexiones		
1 tenazas		

Microescala

Material	Equipo	Reactivos
3 vasos de pp de 10 ml	fuelle de poder	láminas de 2.5 cm de largo x
1 matraz volumétrico de 25 ml	reloj	0.5 cm de ancho:
1 matraz volumétrico de 10 ml		1 de hierro
2 frascos goteros		1 de zinc
1 pipeta volumétrica de 5 ml		1 tira de magnesio
1 perilla		1 puntilla de grafito
1 agitador de vidrio		NaCl 10%, 25 ml
lija de agua de poro fino		Solución de fenolftaleína (ff)
1 piseta		K ₃ [Fe(CN) ₆] al 2% (fc)
2 caimanes		papel para medir pH
alambre para conexiones		
1 tenazas		

5.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Lijar las láminas de Fe, Zn y Mg.
2. Meter las láminas en la estufa a 50°C por 3 minutos y después colocarlas en el desecador unos 10 minutos. Pesar las láminas. En cada una de estas acciones utilizar las tenazas para manipular las láminas, tratando de no tocarlas con las manos.
3. Armar y conectar los siguientes sistemas como se muestra en las figuras 28, 29 y 30, utilizar 25 ml de NaCl al 10% para macroescala y 5 ml para microescala.
4. Medir pH inicial y final.
5. Retirar por medio de la lija, cualquier sal, u óxido que se halla adherido a las láminas, y repetir el paso número 2.

Figura 28. Sistema I
Protección catódica por
ánodo de sacrificio de Mg.

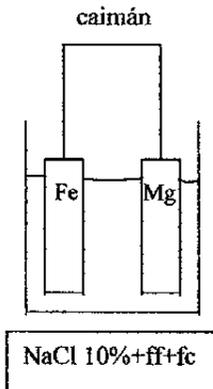


Figura 29. Sistema II
Protección catódica por
ánodo de sacrificio de Zn.

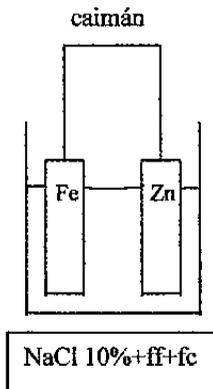
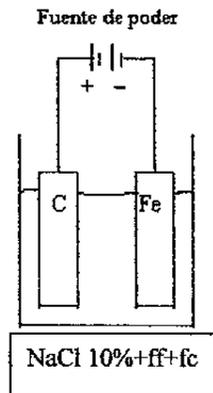


Figura 30. Sistema III
Protección catódica por
corriente impresa.



En lugar de carbono se puede utilizar el platino para evitar el desgaste del C.

5.4 RESULTADOS

Se presentan en tablas numeradas por sistema I, II y III correspondiente, una por cada sistema, en ellas se tabulan las variaciones, de pH, y de peso para los electrodos; primeramente se presentan los resultados para macroescala y después para microescala. Entre paréntesis esta el tiempo de reacción que se dejó el sistema.

Por ejemplo, en la tabla del sistema I, la primera columna corresponde al número de repetición, la segunda columna a el pH inicial y final.

La tercera y cuarta columna corresponden al peso de la lámina de Fe inicial y final, respectivamente. En la quinta columna, está la diferencia de peso que perdió la lámina de Fe al finalizar la experiencia del sistema.

En la sexta, séptima y octava columna se repite lo anterior, solo que en este caso es para el Mg, o para el Zn como en la tabla del sistema 2.

También al final de cada tabla de los diferentes sistemas, está la media (\bar{x}), que únicamente fue calculada para el peso que se perdió de cada lámina ya sea Fe, Mg o Zn. Nótese que aunque en cada repetición las láminas no hallan sido las mismas (porque las de Mg y Zn se desgastan), el peso que se perdió fue similar, por ejemplo para el caso de Fe.

Macroescala

Tabla del sistema I. Fe-Mg (7 minutos de reacción)

\bar{x}	Pérdida de peso (g) de Fe	Pérdida de peso (g) de Mg	pH inicio/final
	0.00027	0.0063	7/11

Tabla del sistema II. Fe-Zn (8 minutos de reacción)

\bar{x}	Pérdida de peso (g) de Fe	Pérdida de peso (g) de Zn	pH inicio/final
	0.00023	0.0039	7/9

Tabla del sistema III. Fe-C (5 minutos de reacción)

\bar{x}	Pérdida de peso (g) de Fe
	0.00018

Microescala

Tabla del sistema I. Fe-Mg (7 minutos de reacción)

\bar{x}	Pérdida de peso (g) de Fe	Pérdida de peso (g) de Mg	pH inicio/final
	0.00024	0.0054	7/11

Tabla del sistema II. Fe-Zn (8 minutos de reacción)

\bar{x}	Pérdida de peso de Fe	Pérdida de peso (g) de Zn	pH inicio/final
	0.00022	0.0031	7/9

Tabla del sistema III. Fe-C (5 minutos de reacción)

\bar{x}	Pérdida de peso de Fe
	0.0002

5.5 OBSERVACIONES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Sistema I. Protección catódica por ánodo de sacrificio Mg para macro y microescala.

Sistema II. Protección catódica por ánodo de sacrificio Zn para macro y microescala.

En ambos sistemas se observa la oxidación de los metales magnesio (Mg) y zinc (Zn), que actúan como ánodos de sacrificio respecto al hierro (Fe).

Analizando las tablas correspondientes a los sistemas I y II (ya sea en macroescala o microescala), la pérdida de peso de las láminas de Fe tiende a cero, aunque se supone que no debería perder nada ya que por eso se esta protegiendo, está mínima pérdida de hierro se debe a que se adhiere a la lámina de Fe un poco de óxido (de Mg ó Zn, sea el caso) y al retirarlo con la lija (de poro muy fino) se pierde esta pequeña cantidad, esto se corrobora al no observar durante la reacción, el azul característico de la oxidación del Fe.

Se observa más burbujeo y desgaste de la tira de Mg (sistema I) que la lámina de Zn (sistema II). Lo anterior se explica, porque el Mg es activo y por eso se oxida rápido

provocando la reducción del hidrógeno (del agua) que a su vez, aumenta la concentración de iones hidróxido (OH⁻) para el cambio de pH y con ello, el vire de la fenolftaleína de incolora a rosa.

Los sistemas I y II en macroescala y microescala funcionan bien pues no se oxidó el hierro.

Sistema III. Protección catódica por corriente impresa para macro y microescala.

Si se suministra una corriente de amperes necesaria a través del alambre de platino, la lámina de hierro no se oxida.

Cabe mencionar que en cada uno de los sistemas, hay una pequeña diferencia entre el peso de la lámina de hierro al inicio y al final, la cual se debe a que se adhiere una especie de polvito proveniente de la oxidación del respectivo ánodo de sacrificio, que al retirarlo suavemente con una lija de poro fino, se pierde esa pequeña cantidad de Fe indicada como diferencia en las tablas, que no es proveniente de la oxidación del Fe, ya que de lo contrario aparecería el color azul característico de la oxidación del hierro.

CAPÍTULO VI

ANODIZADO

6.1 GENERALIDADES

6.1.1 Anodizado

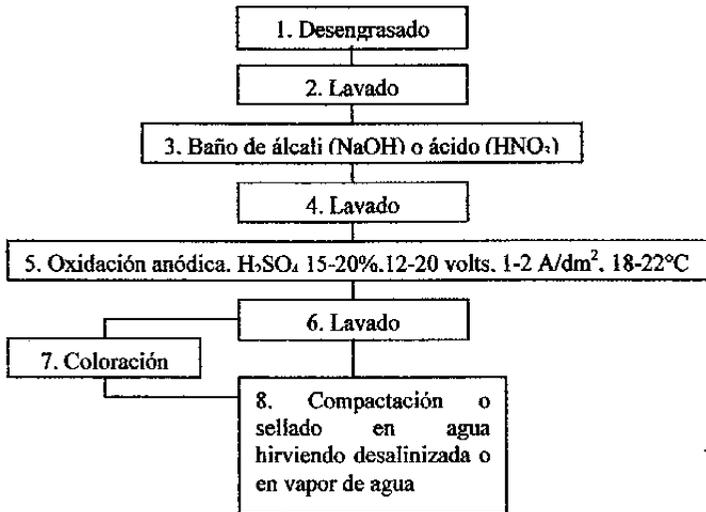
El anodizado es un proceso de oxidación (oxidación anódica), en el que la superficie de la pieza es reformada a una capa firme de óxido, que la provee de resistencia a la corrosión, y terminado decorativo. La pieza es el ánodo en una celda electrolítica, inmersa en un baño de ácido (puede ser ácido sulfúrico, crómico, oxálico, bórico y fosfórico), teniendo como resultado la adsorción química de oxígeno en el baño. Se puede teñir de varios colores²⁴.

El óxido de aluminio es incoloro y transparente, relativamente inerte químicamente, es muy duro y buen aislador eléctrico. La película de óxido se forma inmediatamente al exponer el aluminio a la atmósfera. Aunque esta película aumenta con el tiempo, siempre permanece sumamente delgada 5µm. El proceso de anodización normal produce una capa mucho más gruesa y uniforme, de espesores de capa de hasta 25µm como máximo. En el anodizado duro se consiguen capas de óxido especialmente duras y resistentes al desgaste, con fines técnicos. Los espesores de capa se hallan entre los 25 y 150 µm²⁵.

6.1.2 Reacciones en el proceso de anodizado de aluminio, utilizando H₂SO₄ como electrólito²⁶:

Electrólito disociado	$3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$
Reacción anódica	$3\text{SO}_4^{2-} - 6e \rightleftharpoons 3\text{SO}_4 \rightleftharpoons \frac{3}{2}\text{O}_2 + 3\text{SO}_3$
Formación de óxido	$2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3$
Retrogradación del ácido	$2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{SO}_4$
Reacción catódica	$6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 3\text{H}_2$
Reacción total	$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$

6.1.3 Representación esquemática de las etapas de trabajo en la oxidación anódica del aluminio.



La preparación del material para la anodización es muy importante ya que influye en la calidad del acabado producido. Las películas de óxido naturales que se forman en la mayoría de las aleaciones y en los productos recibidos de la fábrica o almacén, son lo suficientemente uniformes para servir de base en la anodización. Estas películas de óxido pueden eliminarse con baño de álcali o ácido. El lustrado mecánico también elimina la película de óxido original. De modo que una superficie pulida puede desengrasarse y anodizarse sin tratamiento químico intermedio.

En los espacios huecos, pliegues y rebordes se quedan restos de decapante y electrólito que contaminan los baños que a continuación se utilicen o provocan más tarde efectos decapantes en la superficie. Por esta razón se debe lavar con agua, entre cada una de las etapas de trabajo.

6.1.4 Procesos de anodizado normales para la obtención de capas de óxido no coloreadas

Los procesos normales (tabla 13), el proceso GS y el GSX, dan sobre los materiales de calidad de anodizado, una capa de óxido incolora, transparente, que puede ser coloreada. Ambos procesos trabajan a bajos costos a causa del pequeño consumo energético y del poco precio del electrolito a base de ácido sulfúrico, por lo cual tienen muy buena aceptación.

Tabla 13. Procesos de anodizado normales.

Designación del proceso	Símbolo	Electrolito	Tipo de corriente	Tensión V	Densidad de corriente A/dm ²	Temperatura °C
Corriente continua-ácido sulfúrico	GS	H ₂ SO ₄ 15-20%	Continua	12-20	1-2	18-22
Corriente continua-ácido sulfúrico/oxálico	GSX	H ₂ SO ₄ 15-20% C ₂ O ₄ H ₂ >5%	Continua	20-25	1-2	20-25

6.1.5 Coloración por absorción

Las capas de óxido obtenidas anódicamente se pueden colorear con colorantes inorgánicos o colorantes orgánicos de complejos metálicos, en disolución acuosa, por inmersión. Colorantes inorgánicos son por ejemplo, oxalato férrico amónico para tonos de amarillo dorado, acetato de cobalto con tratamiento posterior mediante manganato de potasio para tonos bronceados. Los colorantes son absorbidos por la capa de óxido.

La capacidad de coloración de la capa de óxido depende de las condiciones del anodizado, del espesor de la capa, así como del volumen de poros de la capa.

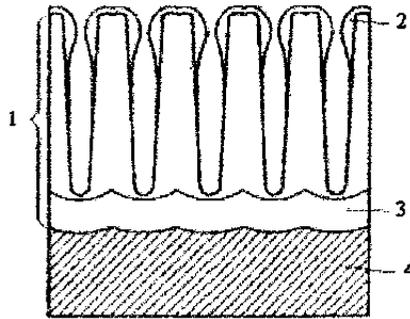


Figura 31. Representación esquemática de la coloración por inmersión de una capa de óxido en una solución colorante: 1 capa de óxido obtenida anódicamente, 2 deposiciones del colorante, 3 capa barrera, 4 aluminio.

6.1.6 Coloración electrolítica

En la coloración electrolítica se colorean las capas de óxido obtenidas mediante los procedimientos de anodizado normales, en una segunda etapa del proceso mediante corriente alterna en un electrólito conteniendo sales metálicas. En el proceso se deposita metal, procedente de la solución salina, en la base porosa de la capa de óxido. Se pueden utilizar sales metálicas a base de estaño (Sn), cobalto (Co), níquel (Ni), o cobre (Cu). Con sales de Sn, Ni, y Co se obtienen tonos de colores entre el bronce claro y el negro; Con sales de Cu, tonos rojos.

En la coloración electrolítica se depositan los iones metálicos en el fondo de los poros de la capa de óxido, con preferencia en la forma metálica. El tono de color depende de la distribución del metal en la capa. Es muy poco el consumo de sales metálicas para la coloración de la capa de óxido, pues para los tonos de color negro, bastan 2g de metal por m^2 , esta coloración también depende de la densidad de corriente aplicada.

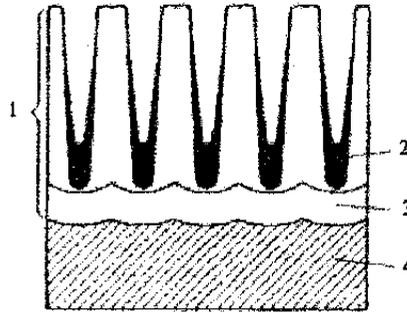
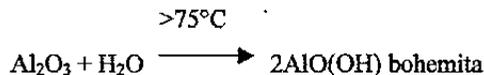


Figura 32. Representación esquemática de la coloración de una capa de óxido por proceso electrolítico: 1 capa de óxido obtenida anódicamente, 2 metal depositado, 3 capa barrera, 4 aluminio.

6.1.7 Compactación de las capas de óxido obtenidas anódicamente

La capa de óxido obtenida anódicamente es microporosa. Alcanza su estabilidad óptima mediante un tratamiento de compactación, que provoca el cierre de los poros. La compactación de las piezas anodizadas tiene lugar en agua hirviendo desalinizada o con vapor de agua a temperatura mayor a 98°C. Como tiempo de compactación puede establecerse, en principio, unos 3 minutos por micra de espesor de capa de óxido. La capa de óxido se hidrata durante el proceso de compactación, con lo cual se transforma el óxido en bohemita. Este proceso va ligado a un aumento de volumen y conduce al deseado cierre de poros.



La compactación bien realizada de la capa de óxido obtenida anódicamente, es de gran importancia para su estabilidad, independientemente de que sean capas de óxido incolores o coloreadas. Para la compactación de capas de óxido coloreadas por adsorción, se utiliza también solución de acetato de níquel para atajar una posible eflorescencia del colorante.

6.1.8 Aplicaciones comunes del anodizado

El aluminio anodizado ha adquirido múltiples aplicaciones debido a la abundancia del aluminio en la corteza terrestre y a sus propiedades físicas y químicas, en la tabla 14, se da un resumen de las aplicaciones más importantes de acuerdo al tipo de proceso por el cual se obtiene el anodizado²⁷.

Tabla 14. Grupos de los procesos de oxidación anódica y campos de aplicación correspondientes.

Tipo de proceso	Espesor de capa, μm	Color de la capa de óxido	Campos de aplicación
Anodizado normal	5-25	Incoloro, transparente	Construcción, embellecedores para coches, utensilios domésticos, en general, como protección de superficies
Anodizado duro	25-150	Gris - negro	Construcción de maquinaria e hidráulica
Proceso en dos etapas	15-25	Bronce claro - negro	Arquitectura de interior y exterior

6.2 MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS

Macroescala

Material	Equipo	Reactivos
9 vasos de pp de 50 ml 4 matraces volumétricos de 25 ml 1 pipeta graduada de 10 ml 1 perilla 1 agitador de vidrio lija de agua 1 piseta caimanes 1 parrilla	fuelle de poder amperímetro reloj sistema de enfriamiento	50 ml de c/u de las siguientes soluciones: H ₂ SO ₄ 50-60g/L H ₂ SO ₄ 40-50g/L NaF 50-60g/L NaOH 50-60g/L hielo 1 lámina de aluminio de 4.5 cm de largo x 2 cm de ancho alambre de platino

Microescala

Material	Equipo	Reactivos
9 vasos de pp de 10 ml 4 matraces volumétricos de 10 ml 1 pipeta graduada de 1 ml 1 perilla 1 agitador de vidrio lija de agua 1 piseta 2 caimanes 1 parrilla	fuelle de poder amperímetro reloj sistema de enfriamiento	10 ml de c/u de las siguientes soluciones: H ₂ SO ₄ 50-60g/L H ₂ SO ₄ 40-50g/L NaF 50-60g/L NaOH 50-60g/L hielo 1 lámina de aluminio de 2.5 cm de largo x 0.5 cm de ancho alambre de platino

6.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Construir un sistema siguiendo las indicaciones de la figura 34, que muestra las etapas en el proceso de anodizado. Utilizar tanto en macroescala como microescala, la cantidad necesaria de solución para cubrir casi completamente la lámina de aluminio en cada una de las etapas.
2. En el baño de anodizado el Al se debe conectar al polo negativo de la fuente de poder. Mantener las condiciones de voltaje y temperatura que se mencionan, ya que de ello depende que se obtenga un buen anodizado.

6.4 OBSERVACIONES

En la etapa 3, el aluminio se disuelve rápidamente mediante una corrosión uniforme por el ataque básico con NaOH, desprendiendo muchas burbujas por toda la superficie de la lámina.

En la etapa 5, se trabajó a 5volts registrando una corriente de 1.2-1.4amp, durante un tiempo aproximado de 20 minutos, formándose una capa uniforme en todo el aluminio. No se debe aumentar la corriente, si no el anodizado se ennegrece y no es uniforme.

La etapa 7 se puede eliminar pues el costo de los reactivos para colorear es muy elevado.

En la etapa 8, la lámina de Al se llena de burbujas inmediatamente que se introduce en el agua hirviendo, después de que ya no burbujea, se deja durante 7 minutos a una temperatura de 92°C, para sellar.

Se recomienda utilizar una lámina de aluminio de tamaño conveniente, que permita ver la parte que no fue expuesta al anodizado para compararla con la parte que si fue expuesta, y ver la diferencia.

COMENTARIOS

En celdas electroquímicas se pudieron comparar los resultados experimentales obtenidos en macroescala y microescala, con los resultados teóricos calculados, con lo que se corrobora que la mayoría de los resultados de este experimento coinciden teóricos con experimentales por lo tanto el método es adecuado. Las variaciones observadas se deben a algún cambio en la temperatura ambiental.

El experimento de propiedades termodinámicas de una celda electroquímica permite comparar los resultados experimentales tanto en macroescala como microescala con los resultados teóricos calculados a 25°C. También a los resultados experimentales se les hizo un análisis estadístico que permite la aceptación de dichos resultados. Por otra parte, se realizó una hoja de cálculo para macroescala y otra para microescala, con el fin de apoyar a los alumnos (que hayan tenido la sección de laboratorio correspondiente) en el tratamiento de los resultados.

En corrosión, dado a que los resultados son cualitativos, únicamente se comprobó si se observaba lo mismo en macroescala como microescala, se obtuvo que efectivamente los sistemas en microescala funcionan tan bien como en macroescala y los resultados son similares.

En protección catódica, para la oxidación del hierro la prueba de pesar antes y después del experimento el electrodo de hierro, resultó ser prácticamente el mismo peso con lo que se comprueba que la protección catódica con ánodo de sacrificio y por corriente impresa fue completa.

En el experimento de anodizado, tanto en macroescala como en microescala, se observó la formación de la capa de óxido sobre la lámina de aluminio.

El trabajo en microescala esta cobrando mucho auge, por las grandes ventajas mencionadas al inicio de este trabajo, como se puede apreciar en el ahorro de reactivos y en este caso se corrobora si se observa la lista general de reactivos (pág. 98), que permite comparar la cantidad de cada uno de los reactivos utilizados en macroescala y microescala, resultando ser significativo el ahorro al trabajar en microescala que esta alrededor del 50% al 60%, además de colaborar en aminorar la contaminación y deterioro del medio ambiente. Cabe resaltar que los residuos generados durante todo el trabajo experimental de cada uno de los experimentos con que se trabajó, los residuos más contaminantes como el Pb, fueron almacenados para que posteriormente algún equipo de trabajo lo recupere, en el caso de los ácidos y bases, fueron mezclados para su neutralización y entonces vaciados a la tarja, esto se realiza también en el laboratorio de docencia.

LISTA GENERAL DE REACTIVOS UTILIZADOS EN LAS PRACTICAS DE
ELECTROQUÍMICA PARA MACROESCALA Y MICROESCALA
(una repetición por práctica).

Reactivo	Cantidad utilizada en macroescala (gramos)	Cantidad utilizada en microescala (gramos)	% de ahorro en microescala
AgNO ₃	8.493	3.3972	60
CuSO ₄ · 5H ₂ O	6.8995	2.7746	60
Pb(NO ₃) ₂	16.6432	6.6572	60
KI	4.1669	1.6667	60
Zn(NO ₃) ₂	4.7345	1.8938	60
KCl	22.368*	11.184*	50
KNO ₃	30.606*	15.303*	50
Agar-agar	7	4	50
NaCl	12.525	5.01	75
NaF	1.375	0.55	60
NaOH	1.875	0.75	60
HCl	Cantidad utilizada en ml	Cantidad utilizada en ml	60
	2.13	0.85	
H ₂ SO ₄	4.161	1.94	53.37

* Estas cantidades de reactivos pueden variar, pues alcanzan para hacer más de una repetición, ya que son los reactivos utilizados para preparar los puentes salinos de KCl ó KNO₃.

CONCLUSIÓN

En general, después de haber experimentado en macroescala y microescala los experimentos de celdas electroquímicas, propiedades termodinámicas de una celda electroquímica, corrosión, protección catódica, y anodizado, se encontró que los resultados entre macroescala y microescala, son muy similares, corroborándose con el hecho de que en algunos de los experimentos, a los resultados obtenidos se les hizo un análisis de datos estadístico que apoya la aceptación de dichos resultados, y la conclusión de que los cinco experimentos mencionados, pueden adaptarse a microescala.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ MARON Samuel y Carl F. Prutton. Fundamentos de fisicoquímica. Limusa, México, 2004
 - ² IBAÑEZ J. G. Química en microescala. Educación química segunda época, México, 1998
 - ³ www.fquim.unam.mx/sitio/edquim/111/111-micl
 - ⁴ HARRIS Daniel C. Análisis químico cuantitativo. 2ª, Reverte, México, 2001
 - ⁵ MILLER James y Jane C. Miller. Estadística y quimiometría para química analítica. 4ª, Prentice Hall, España, 2002. p 21-35
 - ⁶ Idem (1). p 479-519
 - ⁷ LAIDLER Keith. Fisicoquímica. 2ª. Continental, México, 2003. p 309-312
 - ⁸ ATKINS P. W. Química física. 6ª. Omega, España, 1999. p 255-258
 - ⁹ KIRK Otmer. Enciclopedia de la tecnología química
 - ¹⁰ LIDE David. CRC Handbook of chemistry and physics. 83ª, CRC press, London, 2002-2003
 - ¹¹ Idem.(7)
 - ¹² SAIBED Alfred y Davies Keith. Journal of chemical education. A simple method for determining the temperature coefficient of voltaic cell voltage. Vol.73. No.10, October 1996
 - ¹³ McSWINEY Harry D. Thermodynamics of a galvanic cell. Vol.59. No.2, February 1982
 - ¹⁴ LIDE David. CRC Handbook of chemistry and physics. 85ª, CRC press, London. 2004-2005.
 - ¹⁵ GENESCA Joan, Ávila M. Javier. Más allá de la Herrumbre. FCE-SEP-CONACYT. Colección la ciencia desde México, núm 9, México, 1986
 - ¹⁷ HENTHORNE Michael. Chemical Engineering. Fundamentals of corrosion. May 1971
 - ¹⁸ KRUGER Jerome. Electrochemistry encyclopedia. Electrochemistry of corrosion. USA, 2001. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>
 - ¹⁹ UHLIG Herbert H. Corrosión y control de la corrosión. Urmo, España, 1979
-

-
- ²⁰ HAWLEY Gessner G. Diccionario de química y de productos químicos. Omega, Barcelona, 1988
- ²¹ Idem.(19)
- ²² GENESCÁ Joan, Ávila M. Javier. Más allá de la Herrumbre II. FCE-SEP-CONACYT. Colección la ciencia desde México, Fondo de cultura económica, México, 1989
- ²³ WEST John M. Corrosión y oxidación. Limusa, México, 1986
- ²⁴ KALPAKJIAN Serope, Schmid Steven. Manufacturing Engineering and technology. 4th, Prentice Hall, USA, 2000
- ²⁵ Manual del aluminio. A.I.M. Almexa, México, 1983
- ²⁶ W. HUFNAGEL. Manual del aluminio. 2ª, Reverte, Barcelona, 1992
- ²⁷ DE GARMO E. Poul. Materiales y procesos de fabricación. 2ª, Reverte, Barcelona, 1988
- ²⁸ VILLARREAL Domínguez Enrique. Fuentes electroquímicas de corriente. Limusa, México, 1971
- ²⁹ CASTELLAN Gilbert W. Fisicoquímica. 2ª, Pearson educación, México, 1998
- ³⁰ Metals Handbook. Vol.2. Heat treating cleaning and finishing. 8th, American society for metals, 1978
- ³¹ The merck index. 8ª, USA, 1968
- ³² BARCELO Jose. Diccionario terminológico de química. 2ª, Alambra, España, 1982
-