



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**LA ELECTROQUÍMICA Y SU
RELACIÓN CON LAS
CIENCIAS DE LA TIERRA**

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniero petrolero

P R E S E N T A

Wladimir Guevara González

ASESORA DE MATERIAL DIDÁCTICO

Dra. Ana Laura Pérez Martínez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Dirección General de Asuntos
del Personal Académico

Este trabajo fue realizado con el apoyo de la **Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA)**, dentro de las actividades para la elaboración del libro: **“Química para Ciencias de la Tierra: fundamentos y aplicaciones”**, para el proyecto **PAPIME No. PE103116**.

DEDICATORIA

En primer lugar, doy gracias a dios por permitirme llegar a este momento importante para mí y mi familia, porque con su ayuda pude superar cada obstáculo durante mi camino en la universidad.

Quiero agradecer a mi madre, la Sra. Eloísa Guevara por su apoyo y confianza para ser Ingeniero, en especial por su amor, que me ayuda a saber que ninguna meta es imposible de alcanzar. También agradezco a mi tía la Sra. Adela Guevara por su amor, que en conjunto a mi madre me dieron valores y buena educación.

A mi padre, el Sr. Rubén Flores por apoyarme con mis estudios, por sus consejos y sus ejemplos.

A mi hermano, el Sr. Ismael Guevara, por todo su apoyo incondicional y porque siempre será mi ejemplo a seguir. Muchas gracias por cada uno de tus consejos, por estar siempre en todo momento conmigo, sobre todo porque tú y nuestra familia me han hecho la persona más feliz del universo. Una vez más, eres el mejor hermano que pude haber tenido.

A mis Tíos Eustolia y Cirilo, por consentirme, ayudarme y darme mucho cariño. A mis primas Jacqueline, Yasmín y Jennifer que al igual que sus padres, siempre están conmigo.

A mis primos Brandon y Santa Fe, por estar orgullosos de mí y a toda mi demás familia, por todas y cada una de las cosas que siempre me han compartido.

A mi novia, la Srita. Dafne López, por estos 8 años juntos. Por tu paciencia, comprensión, amor, por creer en mí y apoyarme en cada una de mis metas, te amo. Además de agradecer a tus padres y hermanas, todas las atenciones y cariño que siempre me dan.

A mis amigos Alberto, Mayahuel, Sandra, Ernesto, Jessica, Xilonet, Cesar, Vanesa, Manuel, Néstor, Edson, Josmery, Javier, Slim y cada una de las personas, con la que tengo una amistad, porque saben lo especial que son para mí y que en cada momento en mi vida los tengo muy presentes.

A mis amigos y compañeros de la carrera Manuel y Edson, porque siempre nos apoyamos en todo momento. Por todas las experiencias que vivimos juntos, momentos difíciles, de tensión, divertidos, alegres que se quedaran para siempre.

A mi Asesora, la Dra. Ana Laura Pérez Martínez, porque con su apoyo y sus consejos hicimos realidad este trabajo. Le agradezco cada atención, así como el aprendizaje, tanto académico, como personal que me llevo de usted.

A todos mis profesores de la facultad de Ingeniería de los cuales me llevo los mejores ejemplos a seguir. A todos mis compañeros de la carrera, con los cuales compartimos momentos difíciles, pero también los más agradables, además que fueron parte esencial de mi formación profesional.

Gracias a nuestra **Universidad Nacional Autónoma de México**, por darme una formación profesional íntegra y también las herramientas, para saber que cualquier sueño se puede cumplir a base de **trabajo, esfuerzo y dedicación**.



Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Antecedentes.....	3
Metas y objetivos.....	3
Problemática enseñanza aprendizaje.....	4
Material a desarrollar.....	4
Metodología.....	5
7.1 La electricidad y las reacciones óxido-reducción espontáneas y no espontáneas.	
7.1.1 La electricidad.....	6
7.1.2 Reacciones de óxido-reducción espontáneas y no espontáneas.....	7
7.2 Potencial estándar de reducción. Serie de actividad.	
7.2.1 Potencial estándar de reducción.....	12
7.2.2 Serie de actividad.....	16
7.3 Pilas voltaicas. Reacción iónica total. Potencial de pila. Diagrama de la pila.	
7.3.1 Pilas voltaicas.....	25
7.3.2 Reacción iónica total.....	29
7.3.3 Potencial de pila.....	32
7.3.4 Diagrama de pila.....	37
7.4 Celdas electrolíticas: Leyes de Faraday. Galvanización. Electrodeposición.	
7.4.1 Celdas electrolíticas: Leyes de Faraday.....	42
7.4.2 Galvanización.....	49
7.4.3 Electrodeposición.....	50
7.5 Corrosión. Inhibidores. Protección catódica.	
7.5.1 Corrosión.....	54
7.5.2 Inhibidores.....	56
7.5.3 Protección catódica.....	57
Conclusiones.....	61
Bibliografía.....	62
Anexo 1: Material didáctico para el tema “La electricidad y las reacciones óxido-reducción espontaneas y no espontaneas”.....	63
Anexo 2: Material didáctico para el tema “Potencial estándar de reducción. Serie de actividad”.....	70
Anexo 3: Material didáctico para el tema “Pilas voltaicas. Reacción iónica total. Potencial de pila. Diagrama de la pila”.....	77

Índice

Anexo 4: Material didáctico para el tema “Celdas electrolíticas: Leyes de Faraday. Galvanización. Electrodeposición”.....	90
Anexo 5: Material didáctico para el tema “Corrosión. Inhibidores. Protección catódica”.....	98

Resumen

Se elaboró material didáctico de apoyo para estudiantes y profesores de la asignatura de Química de Ciencias de la Tierra mediante el desarrollo del tema, “La electroquímica y su relación con las Ciencias de la Tierra”, que incluye teoría, ejercicios y presentaciones digitales.

Existe una gran relación entre la Química y la Electricidad, a esta relación se le conoce como electroquímica. En este trabajo se trata lo referente a como se puede obtener energía eléctrica a partir de una reacción química y como partir del suministro de energía eléctrica se puede inducir una reacción química. Estos fenómenos están muy presentes en las Ciencias de la Tierra y no siempre se toma en cuenta esta relación, es así que se realizó este material para conocer más a detalle esta importante relación de la Química y las Ciencias de la Tierra.

Este trabajo consta de dos partes, un material escrito con teoría y aplicaciones y cinco presentaciones en formato digital, cuyas características más importantes se indican a continuación.

❖ Trabajo escrito

- ✓ Desarrollo y explicación de los principios de la electroquímica.
- ✓ Figuras y esquemas de autoría propia, para apoyo visual.
- ✓ Tablas de bibliografía Química.
- ✓ Planteamiento y desarrollo de ejercicios de temas de electroquímica.
- ✓ Contenido de casos prácticos de las industrias de Ciencias de la Tierra, así como de los principios de operación referentes a la electroquímica.
- ✓ Planteamiento y desarrollo de problemas tipo, con aplicación de la electroquímica, en el área de Ciencias de la Tierra.

❖ Presentaciones en formato digital

En las presentaciones se resume el trabajo escrito, siendo más concreto en su contenido, utilizando imágenes y esquemas para facilitar la comprensión, también se hace el planteamiento y resolución de problemas enfocados a las Ciencias de la Tierra. Además se presenta lo más relevante de algunos casos prácticos y sus aplicaciones en las Geociencias.

Abstract

It was made Didactic material of support for students and professors of the subject of Chemistry of Sciences of the Earth was developed by means of the development of the subject, "Electrochemistry and its relation to the Earth Sciences", which includes theory, exercises and digital presentations.

There is a great relationship between Chemistry and Electricity, this relationship is known as electrochemistry. This paper deals with how to obtain electrical energy from a chemical reaction and how to start from the electric power supply can induce a chemical reaction. These phenomena are very present in the Earth Sciences and this relationship is not always taken into account, so this material was made to know more in detail this important relationship of Chemistry and Earth Sciences.

This work has two parts, a material written with theory and applications and five presentations in digital format, whose most important characteristics are indicated below.

❖ Written work

- ✓ Development and explanation of the principles of electrochemistry.
- ✓ Self-written figures and schemes for visual support.
- ✓ Tables of bibliography Chemistry.
- ✓ Approach and development of electrochemical topics exercises.
- ✓ Content of practical cases of the Earth Science industries, as well as the principles of operation concerning electrochemistry.
- ✓ Approach and development of type problems, with application of electrochemistry, in the Earth Sciences industries.

❖ Presentations in digital format

The presentations summarize the written work, being more concrete in its content, using images and diagrams to facilitate the understanding, also makes the approach and resolution of problems focused on the Earth Sciences. It also presents the most relevant of some case studies and their applications in the Geosciences.

Introducción

Antecedentes.

A lo largo de la realización del trabajo, mediante la investigación en la bibliografía relacionada a la electroquímica, se documentó la gran relación de la Química con las Ciencias de la Tierra.

El primer físico en realizar estudios de electroquímica fue Alessandro Volta, ya que mediante la realización de uno de sus experimentos, en el cual produjo corriente eléctrica, utilizando una pila sencilla. Con la ayuda de uno de sus amigos, el fisiólogo y físico Luigi Galvani, logró avanzar en los estudios de las pilas, ya que se demostró más tarde a inicios del siglo XIX, que se producían diferentes voltajes, dependiendo del tipo de metal que se utilizaba.

Otro personaje muy importante, quien contribuyó a desarrollar las pilas electroquímicas, fue el físico y químico inglés Michael Faraday, quien realizó muy importantes estudios, a lo que llamaría pilas electrolíticas. Es así como dio nombre a partes que conforman la pila, electrodo, ánodo, cátodo, ion y estableció los números de oxidación.

Por otro lado, todos los días se trabaja en el área de Ciencias de la Tierra con los principios de las pilas electroquímicas. Por ejemplo, se puede encontrar la aplicación de estas técnicas en la minería y metalurgia, para la aleación de metales y la producción de metales en su estado puro, mediante procesos electrolíticos.

También en la industria petrolera es muy frecuente la presencia de la corrosión, ya que la mayoría de la infraestructura está hecha de metales, como son tuberías, plataformas y partes de buques entre otros. Cada vez se invierte más en la investigación sobre la prevención y el mantenimiento, porque año con año existen pérdidas económicas millonarias provocadas por la corrosión, es así que está naciendo una industria para contrarrestar la corrosión y poder disminuir los problemas técnicos y económicos provocados por ese fenómeno.

Metas y Objetivos

Elaborar material didáctico mediante la investigación, el análisis y la síntesis de los principios teóricos de la Química en el tema de Electroquímica, haciendo énfasis en la relación y aplicaciones que existen entre la Química y las Ciencias de la Tierra, que será de utilidad para los estudiantes de esta área de la ingeniería.

Este material está dirigido y se pretende sea usado por estudiantes de las ingenierías en Ciencias de la Tierra que se encuentren cursando la materia “Química de Ciencias de la Tierra” en la Facultad de Ingeniería de la UNAM; como apoyo para que los estudiantes adquirirán los conocimientos necesarios para entender los conceptos

básicos químicos dirigidos a la “Electroquímica”, para ser capaces de comprender y discutir los fundamentos en los cuales se basan algunos de los métodos y/o procedimientos utilizados en las Ingenierías de Ciencias de la Tierra, fomentando su razonamiento crítico y deductivo, logrando el aprendizaje constructivo y productivo, que los motive a profundizar estos conocimientos.

Además de que los profesores también podrán utilizar material didáctico como una herramienta importante para impartir su asignatura y refuercen los métodos y/o procedimientos llevados a cabo durante las clases del tema de electroquímica.

Problemática enseñanza aprendizaje

Es común encontrar entre los estudiantes de Ciencias de la Tierra, desinterés por el aprendizaje de ciertas disciplinas, una de ellas la Química, porque el estudiante de los primeros semestres de la carrera de ingeniería, les resulta difícil establecer la relación entre los principios de la Química y su futura vida profesional. Esto lleva al desinterés, provocando el deficiente aprendizaje y desempeño en asignaturas posteriores, enfocadas ya en la carrera, que toman como base los fundamentos de la Química para la comprensión de diversos fenómenos o comportamientos de algunas sustancias o materiales.

Existe material especializado en temas relacionados con la Química y las Ciencias de la Tierra, pero la poca cantidad y un contenido para especialistas en el tema, dificulta el interés y el aprendizaje, es como nace la idea de crear material didáctico que sea claro y conciso, dirigido a los estudiantes de los primeros semestres de la carrera de ingeniería, con el cual mejore su interés y sus conocimientos de Química y sus aplicaciones de Ciencias de la Tierra.

Material a desarrollar

El desarrollo de este material didáctico consta de un trabajo escrito y presentaciones en “Power Point”, donde se desarrolla el temario propuesto mediante textos claros y concisos donde se exponen los fundamentos teóricos de la electroquímica utilizando algunos esquemas e ilustraciones, como apoyo visual para facilitar la comprensión de los conceptos. También hay problemas tipo o casos prácticos de la electroquímica, vistos desde el enfoque del ingeniero en Ciencias de la Tierra.

Metodología

En la elaboración de este material didáctico, se realizó una investigación en material documentado impreso en su mayoría, aunque también se consultó en línea, para redactar textos claros y concisos sobre los temas de electroquímica y su relación con las Ciencias de la Tierra, enfocados a la comprensión y el aprendizaje significativo de los estudiantes de ingeniería. Además se realizaron algunas figuras y esquemas para ilustrar gráficamente los conceptos escritos, así como tablas con datos obtenidos de problemas reales.

También se realizó una serie de ejercicios y problemas con sus respectivas soluciones, con diferentes aplicaciones de la electroquímica en las Ciencias de la Tierra.

CAPITULO 7: ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una de las ramas de la química que estudia la transformación de la energía obtenida por un cambio químico en energía eléctrica o viceversa, como consecuencia de la movilidad de los electrones en las reacciones de óxido-reducción.

7.1 La electricidad y las reacciones óxido-reducción espontáneas y no espontáneas.

7.1.1 La electricidad

La electricidad es un tipo de energía, por lo tanto se puede interpretar como la capacidad para realizar un trabajo y se define como el flujo de electrones impulsados por una diferencia de potencial, mediante un conductor que facilita este movimiento.

Es importante recordar que toda la materia está formada por átomos, los cuales a su vez se encuentran conformados por tres partículas subatómicas que son neutrón, protón y electrón. Donde los protones y electrones tienen la característica de estar cargados eléctricamente, positivos y negativos, respectivamente. En los últimos niveles de energía del átomo se encuentran los electrones más externos, llamados electrones de valencia, responsables de muchos fenómenos químicos observados.

Este tipo de energía se puede encontrar de dos maneras diferentes que puede ser la electricidad estática y la corriente eléctrica. La electricidad estática se refiere a la acumulación en exceso de carga eléctrica debido a la mala conductividad en el medio, por lo que hasta que se pone en contacto con algún buen conductor ocurre la descarga.

La corriente eléctrica se da con cargas eléctricas en movimiento, debido a que el circuito se cierra y tenemos energía de manera continua hasta que el interruptor se abra.

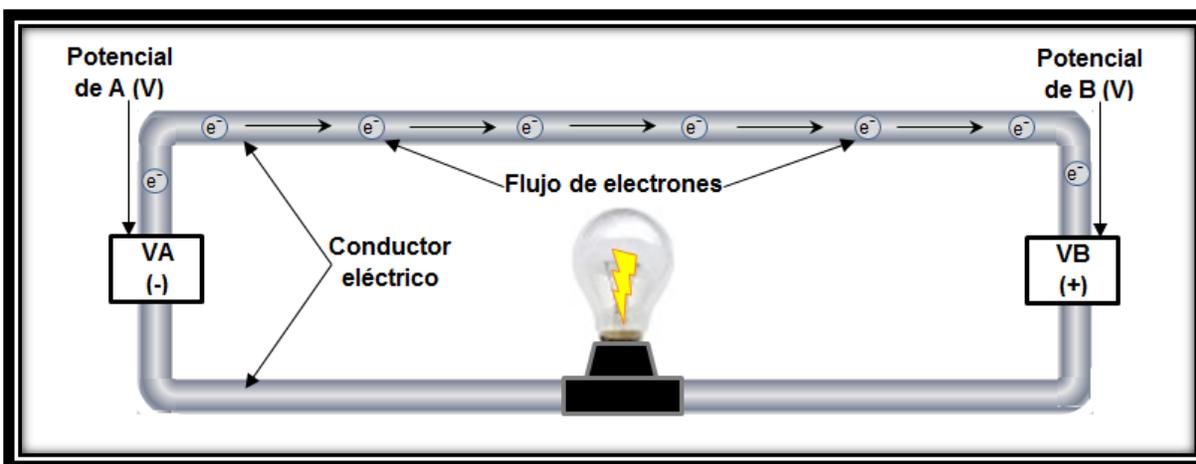


Figura 1. Generación de electricidad

En esta figura se muestra un conductor, donde se representa la transferencia de electrones entre cada átomo que compone al conductor, como el caso de los metales que los electrones están débilmente unidos al núcleo del átomo y esto facilita la migración de uno a otro. Esta reacción es impulsada por la diferencia de potencial entre A y B, generándose así luz eléctrica.

7.1.2 Reacciones de óxido-reducción espontáneas y no espontáneas

Las reacciones de óxido-reducción son un tipo de reacciones químicas donde hay simultáneamente pérdida y ganancia de electrones de reactivos a productos. Durante este proceso ocurre un cambio en el número de oxidación de cada elemento, debido a la transferencia de electrones del átomo que se oxida al átomo que se reduce.

El número de oxidación de un elemento es un número entero que puede ser 0, positivo o negativo y que representa hipotéticamente el número de electrones ganados, perdidos o compartidos de manera individual para cada átomo. Cuando se tiene un número de oxidación cero significa que el átomo es neutro, por lo que se tiene un equilibrio eléctrico, ya que es el mismo número de electrones que el de los protones. En el caso de un número de oxidación positivo indica que el átomo ha perdido electrones, los cuales tienen menor número que los protones y por último un número de oxidación negativo indica que el átomo ha ganado electrones y son de mayor número que los protones.

En la Tabla 1 se presentan los números de oxidación para algunos iones comunes. En el caso donde se tiene un compuesto, cada elemento tendrá un número de oxidación

con diferente signo, sin embargo todo el compuesto tiene que estar eléctricamente neutro. De tal manera que una vez conocido el número de oxidación para el ion más común, el número de oxidación del otro ion que está presente en el compuesto se puede obtener del siguiente ejercicio.

Tabla 1

Números de oxidación de iones comunes			
Nombre del elemento	Símbolo químico	Ion más común	Número de oxidación
Hidrógeno	H	H ⁺	+1
Potasio	K	K ⁺	+1
Sodio	Na	Na ⁺	+1
Litio	Li	Li ⁺	+1
Plata	Ag	Ag ⁺	+1
Cobre(II)	Cu	Cu ²⁺	+2
Calcio	Ca	Ca ²⁺	+2
Bario	Ba	Ba ²⁺	+2
Hierro(II)	Fe	Fe ²⁺	+2
Magnesio	Mg	Mg ²⁺	+2
Cinc	Zn	Zn ²⁺	+2
Aluminio	Al	Al ³⁺	+3
Hierro(III)	Fe	Fe ³⁺	+3
Fósforo	P	P ³⁻	-3
Sulfuro	S	S ²⁻	-2
Oxígeno	O	O ²⁻	-2
Cloruro	Cl	Cl ⁻	-1
Bromuro	Br	Br ⁻	-1
Fluoruro	F	F ⁻	-1
Yoduro	I	I ⁻	-1

(Modificada de HEIN, Morris. 2016)

Ejemplo:

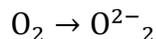
Determinar el número de oxidación del carbono en el dióxido de carbono (CO₂).

Solución:

1. Se utiliza la siguiente ecuación, se asume que el compuesto CO₂ es eléctricamente neutro.



2. Se escribe el número de oxidación del ion de oxígeno, que es el ion común según la tabla 1.



3. Se hace la multiplicación del número de oxidación y número de iones, debido a que el 2 en la forma química de CO_2 , indica que existen 2 iones de O, por cada uno de C.

$$O_2 = (-2)(2) = -4 \quad \dots \text{ec. (7.2)}$$

4. Se sustituye el número obtenido de la ecuación 7.2, en la ecuación 7.1 y se despeja la variable del carbono.

$$C + (-4) = 0 \rightarrow C = \boxed{+4} \quad \dots \text{ec. (7.3)}$$

Por lo tanto el número de oxidación del C es +4, en el CO_2 .

Entonces, la oxidación se presenta cuando el número de oxidación aumenta y esto se debe a que se pierden electrones y en la reducción el número de oxidación disminuye debido a la ganancia de electrones (ver figura 2).

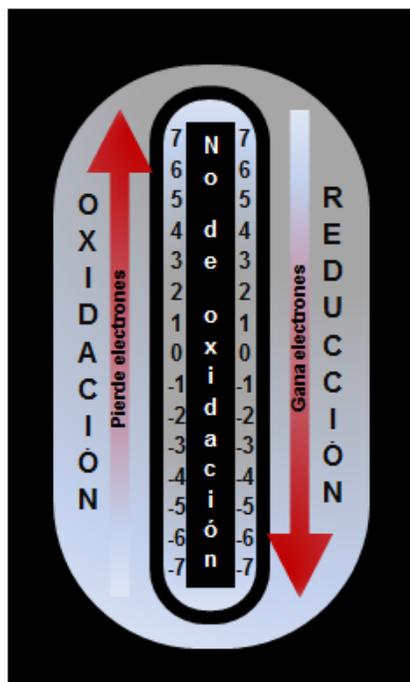


Figura 2. Simultaneidad de oxidación y reducción.

Originalmente la palabra oxidación se refería al fenómeno de la combinación del oxígeno con algún elemento para producir un óxido. Por otro lado, la palabra reducción se empleó para referirse a la eliminación del oxígeno de un óxido para dejar en su estado puro a un elemento.

En una reacción química nunca se tendrá una oxidación de una especie química, sin que ocurra la reducción en la otra especie, ya que estos dos fenómenos ocurren simultáneamente, con la existencia de una ocurrirá la otra.

La sustancia que provoca que la otra sustancia se oxide es el agente oxidante, esto se debe a que este agente toma los electrones y se reduce. El agente reductor o

simplemente reductor es la sustancia que tiende a perder electrones y por consiguiente se oxida.

Ejercicio.

Los siguientes son minerales comunes.

KCl (cloruro de potasio, mineral silvita)

CaF₂ (fluoruro de calcio, mineral fluorita)

Para ambos compuestos:

A) Determine el número de oxidación de cada especie química.

B) Escriba las ecuaciones químicas que describan la oxidación y la reducción, para obtener de las especies iónicas, los elementos neutros, así como las reacciones globales.

Estrategia

Con ayuda de la tabla 1, se buscan los iones comunes de los compuestos proporcionados y posteriormente se observa cuál de las especies está ganando e⁻ y cual perdiendo según su número de oxidación.

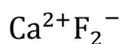
Solución

A)

Se tiene para el KCl que ambas especies son iones comunes, por lo tanto sólo se toma el valor para cada una.

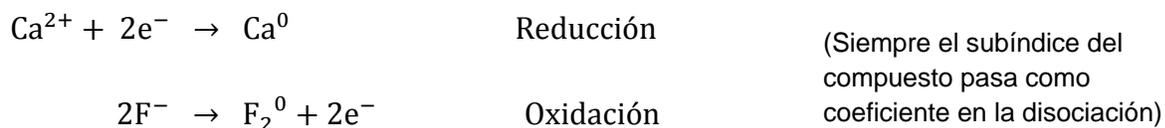
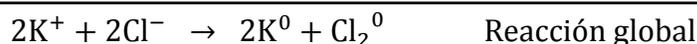
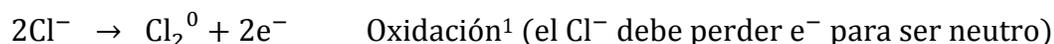


Para el mineral CaF₂, también ambas especies son iones comunes, sólo que el flúor (F) se encuentra al doble de la cantidad con respecto calcio (Ca), debido a que el ion Ca²⁺ cuenta con una deficiencia de 2e⁻ y para compensarlo el F⁻, el cual tiene un exceso de 1e⁻, se debe presentar al doble, para así obtener un compuesto eléctricamente neutro.

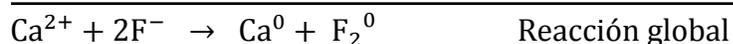


B)

Para encontrar las reacciones de reducción y oxidación a partir de las especies involucradas se debe escribir como reactivos las especies químicas contenidas en los minerales y después observar si se deben ganar o perder e^- para llegar a un número de oxidación cero. En el caso de ganar e^- se deben poner en la parte de los reactivos y si se deben perder e^- se escribirán en la parte de los productos.



(Siempre el subíndice del compuesto pasa como coeficiente en la disociación)



¹ El cloro (Cl) se encuentra diatómico en la naturaleza y tiene número de oxidación cero, así como todos los elementos de la familia VII A.

7.2 Potencial estándar de reducción. Serie de actividad.

7.2.1 Potencial estándar de reducción

Es importante saber que un electrodo es una pieza de metal en una disolución, si la disolución contiene iones del mismo metal (M^{n+}) se denomina semicelda. Existen dos tipos de electrodos: el ánodo y el cátodo, se les asigna su nombre dependiendo si existe la oxidación o reducción en cada uno de ellos, al electrodo donde ocurre la oxidación se le llama ánodo y donde ocurre la reducción se le llama cátodo. Un electrodo se le llama estándar si la temperatura es de 25 [°C], la concentración de las especies disueltas es 1[M] y la presión de los gases es de 1[atm].

De esta manera, el potencial estándar de electrodo (E^0), mide la tendencia que tiene un electrodo a generar un proceso de reducción, se le llama potencial estándar de reducción. La diferencia de potencial proporciona la fuerza motriz para mover los electrones a través de un circuito externo de una celda, se le conoce como fuerza electromotriz (fem) o potencial de celda (E_{celda}).

Por convención internacional, los potenciales estándar de electrodo se toman como semirreacciones de reducción, las cuales indican la tendencia de los electrodos a comportarse como cátodos frente al electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

El EEH tiene un equilibrio entre iones H_3O^+ de una disolución con actividad unidad y moléculas de H_2 en estado gaseoso a 1[bar] de presión, equilibrio establecido sobre la superficie de un metal inerte como el platino. La reacción en equilibrio produce un potencial en la superficie del platino, pero a éste potencial se le da el valor de cero (ver figura 3).

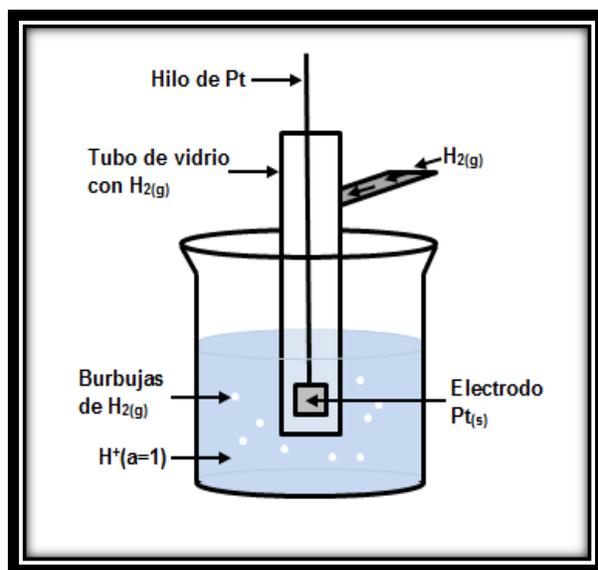
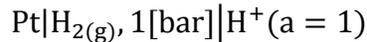


Figura 3. Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)

El esquema de la semicelda se puede representar como:



Al tener dos líneas, se indica que existen tres fases presentes, el platino sólido, hidrógeno gaseoso e ion hidrógeno en disolución acuosa. Para mayor facilidad se escribe H^+ en lugar de H_3O^+ y se supone que para una concentración de $\text{H}^+ = 1[\text{M}]$ hay actividad promedio unidad ($\text{a}=1$) y se sustituye la presión de 1 [bar] por 1[atm].²

Para determinar el valor de E^0 para algún electrodo estándar, éste es comparado con el electrodo estándar de hidrógeno (EEH). De manera que en esta comparación el EEH siempre será el ánodo y el electrodo a comparar será el cátodo. En la celda en que se está realizando la reacción se tomará la lectura de la diferencia de potencial, entre el EEH y el electrodo a comparar, debido a los electrones que están fluyendo del ánodo al cátodo. Finalmente para obtener el potencial estándar de reducción de algún elemento se utilizará la siguiente fórmula una vez conocido el potencial de celda.

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{cátodo})} - E^0_{(\text{ánodo})} \quad \dots \text{ ec. (7.4)}$$

Para este caso en especial que se va a conocer el valor de un electrodo estándar a partir de la comparación con el EEH, se utiliza la fórmula de la siguiente manera:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{electrodo a comparar})} - E^0_{(\text{EEH})} \quad \dots \text{ ec. (7.5)}$$

Como ya se ha mencionado el $E^0_{(\text{EEH})} = 0$, entonces el valor que tendría el potencial de celda en el voltímetro, es el valor de $E^0_{(\text{electrodo a comparar})}$.

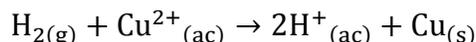
$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{electrodo a comparar})} - 0 \quad \dots \text{ ec. (7.6)}$$

Por ejemplo, para el caso del Cu^{2+} la semirreacción estándar de reducción se puede escribir:

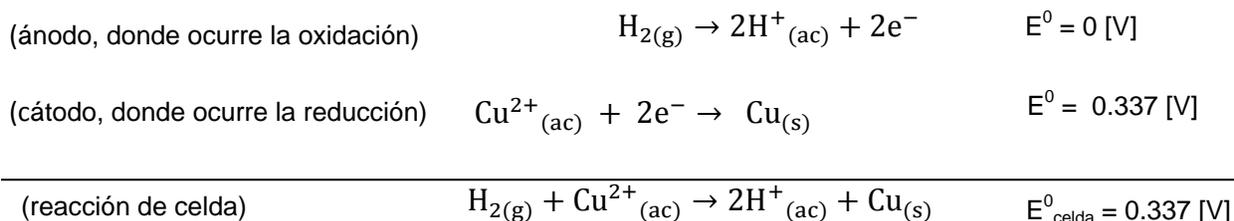


² Se utilizan las unidades de 1[bar] y 1[atm] como equivalentes, la razón es que la diferencia entre estas unidades de presión es mínima, a su vez la diferencia entre los valores de E^0 basados en la presión estándar de origen(1[atm]) y la actual (1[bar]), también será mínima.

La reacción en la celda es:



Donde tienen lugar las siguientes semirreacciones y la reacción de la celda.



De manera general el electrodo estándar de hidrógeno se fija exactamente en 0 [V].

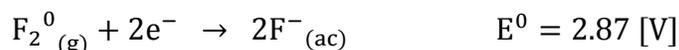
Se pueden observar 2 casos cuando un elemento es comparado con el EEH.

- Que el compuesto comparado sea más reductor y por lo tanto E^0_{reductor} es positiva y la semirreacción se lleva a cabo de forma directa.
- También puede ocurrir que el compuesto comparado sea menos reductor y por lo tanto E^0_{reductor} es negativo y la semirreacción se lleva a cabo de forma inversa.

En el caso del que el elemento es comparado con el EEH, cuando tiende a ser más reductor por qué ocurre con mayor facilidad que el hidrógeno su $E^0_{\text{reducción}}$ será positivo y la semirreacción ocurrirá de manera directa. Para el caso de que la reducción no sea más sencilla que en el hidrógeno, esto es que es menos reductor, su $E^0_{\text{reducción}}$ será negativo y la semirreacción ocurre de manera inversa.

En la Tabla No 2 se presentan algunos valores comunes de potencial estándar de reducción. Se puede observar en la tabla que cuanto más positivo sea el valor del E^0 , mayor es la tendencia del compuesto a reducirse, por lo que el elemento es un agente oxidante más fuerte.

Según la tabla, el Flúor (F_2) es el agente más oxidante, porque tiene la mayor tendencia a reducirse y se encuentra hasta el final de esta.



En el otro extremo, en el principio de la tabla, se encuentra el litio, el cual es el agente más reductor y por tanto el compuesto que tiende a oxidarse con mayor facilidad.



Elemento	Semireacción de reducción	Potencial estándar de reducción [V]
Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.045
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.870
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.370
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.660
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
Cr	$\text{Cr}^{2+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.740
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.140
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
I ₂	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.789
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.500
F ₂	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.870

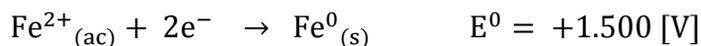
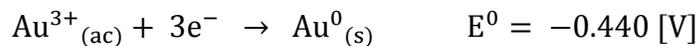
Tabla No 2. Potenciales estándar de reducción
(Modificada de WHITTEN, Kenneth. 2015)

Ejercicio:

Se tienen 2 electrodos, uno de oro (Au) y otro de hierro (Fe). Determine cuál usaría como ánodo y cuál como cátodo para obtener el E⁰_{celda} positivo e identifique cuál especie de oxida, cuál se reduce, así como los agentes oxidantes y reductores.

Solución

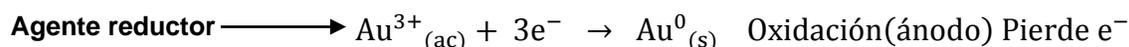
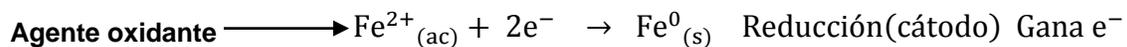
Según la tabla No. 2 se tiene que:



Según la ecuación (7.4) el potencial estándar de la celda se puede calcular como:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{(cátodo)}} - E^0_{\text{(ánodo)}}$$

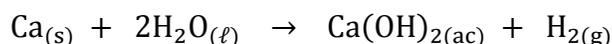
Por lo que necesariamente para tener un E^0_{celda} positivo debe de ser el Fe el cátodo y el Au el ánodo, por lo que el Fe se reduce, siendo éste el agente oxidante y el Au se oxida, siendo el agente reductor.



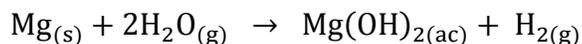
7.2.2 Serie de actividad

La serie de actividad de los metales, también conocida como serie electromotriz o serie electroquímica, es una lista que de acuerdo con su actividad química que presenta cada uno, están posicionados de mayor a menor, de arriba hacia abajo, respectivamente. La actividad química se refiere a la facilidad con que los elementos se oxidan o pierden electrones, de esta forma el elemento con mayor tendencia a oxidarse aparece primero en la parte superior de la lista como se representa en la Tabla 3.

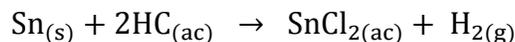
Los metales hasta la posición del calcio (Ca), son los más activos y desplazan al hidrógeno incluso del agua, como se observa en la siguiente reacción:



Los metales situados después del calcio hasta el hierro (Fe), desplazan al hidrógeno del vapor de agua a altas temperaturas.



Después, los que les siguen hasta el plomo (Pb), lo desplazan de ácidos.

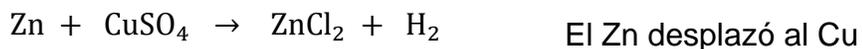


 Facilidad para perder electrones	K	$\rightarrow K^+ + e^-$	E L E C T R O P O S I T I V O S
	Ba	$\rightarrow Ba^{2+} + 2e^-$	
	Ca	$\rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$	
	Na	$\rightarrow Na^+ + e^-$	
	Mg	$\rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	
	Al	$\rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	
	Zn	$\rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	
	Cr	$\rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	
	Fe	$\rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	
	Ni	$\rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	
	Sn	$\rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	
	Pb	$\rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	
	H ₂	$\rightarrow 2H^+ + e^-$	E L E C T R O N E G A T I V O S
	Cu	$\rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	
	As	$\rightarrow As^{3+} + 3e^-$	
Ag	$\rightarrow Ag^+ + e^-$		
Hg	$\rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$		
Au	$\rightarrow Au^{3+} + 3e^-$		

Tabla 3. Serie de actividad de los metales

(Modificada de HEIN, Morris. 2016)

Finalmente, los metales situados por debajo del hidrógeno no lo desplazan de ninguna forma. La serie de actividad de los metales indica si una reacción ocurre o no, sin cálculos y con sólo observar la posición del metal en ella. Además de predecir si ocurre desplazamiento de hidrógeno o no, también se puede saber si ocurre un desplazamiento de un metal a otro en una sal, ya que el que se encuentra en una posición superior en la serie puede desplazar al que le sigue o cualquiera de los que están más abajo, como en las reacciones siguientes:



Ejercicio:

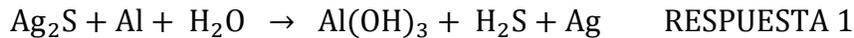
La argentita es un mineral de plata de fórmula Ag_2S . Prediga qué sucederá al ponerla en contacto con aluminio metálico (Al) y vapor de agua (H_2O). Escriba las semirreacciones de óxido-reducción y la reacción global.



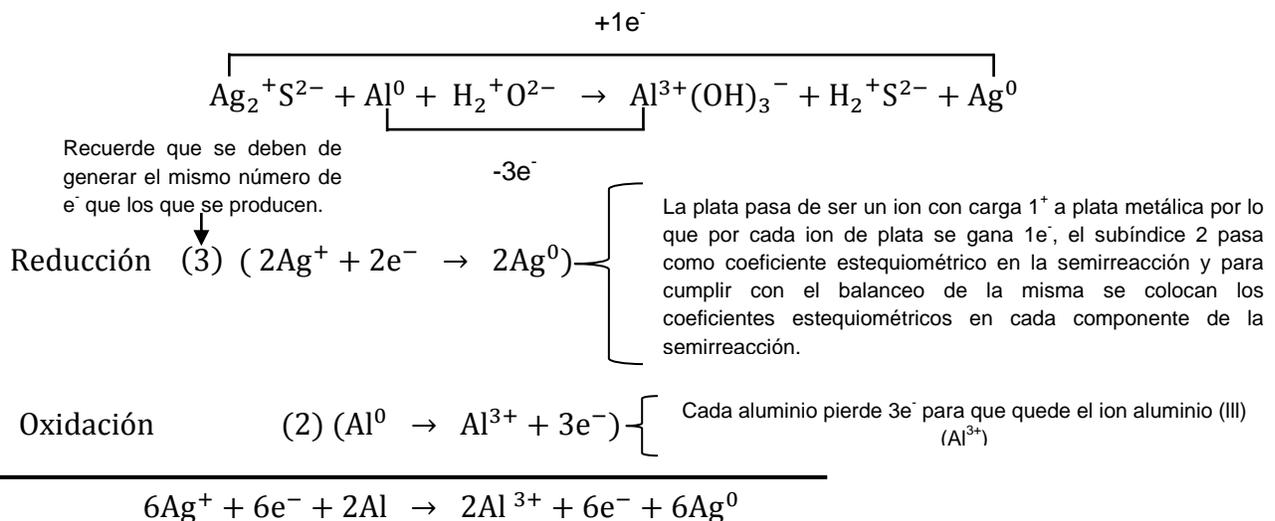
Solución:

El aluminio al ser un metal activo, según la serie de actividad, desplaza el hidrogeno (H) de la molécula del agua cuando se encuentra como vapor, incluso será más activo con el vapor de agua, que con el sulfuro de plata y el aluminio (Al), forma el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

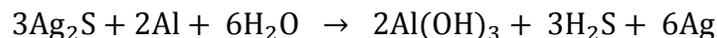
Los iones H^+ libres reaccionan con el azufre (S) del sulfuro (Ag_2S), ya que por diferencia de electronegatividad, el azufre es más estable unido al H^+ que a la Ag^+ .



Si se realiza el análisis en los cambios de número de oxidación de cada especie, se detecta que solamente la plata y el aluminio presentan dichas variaciones.



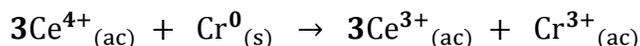
Sustituyendo los coeficientes en la reacción (RESPUESTA 1) se tiene que.



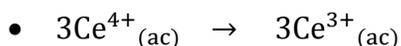
Balance de ecuaciones por cambio del número de oxidación

El balance de ecuaciones químicas por el método del cambio de número de oxidación, considera que en los reactivos, como en los productos, se tendrá el mismo valor de masa y cargas.

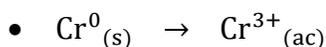
Ejemplo reacción balanceada



➤ Mismo valor de masa.



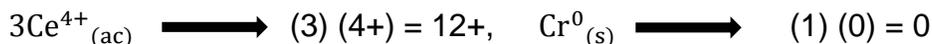
El cerio tiene 3 mol en la parte de reactivos y 3 mol en la parte de productos.



El cromo tiene un mol en la parte de reactivos y un mol en la parte de productos.

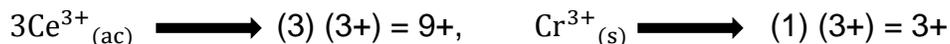
➤ Mismo número de **cargas**.

- Parte reactiva ó reactivos:



$$12 + 0 = 12 +$$

- Parte de productos ó productos:



$$9 + 3 = 12 +$$

El método por cambio en el número de oxidación, consiste en dividir en dos semirreacciones, la reacción global no balanceada. Posteriormente estas dos semirreacciones se balancean por separado y se suman, obteniéndose la reacción global balanceada.

De forma general se puede resumir el proceso para el balanceo por cambio de número de oxidación en los siguientes pasos.

Paso 1: Se identifican los números de oxidación de cada especie presente.

Paso 2: Según el cambio del número de oxidación, identificar en cual especie química se lleva a cabo la oxidación y en cual la reducción. Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción.

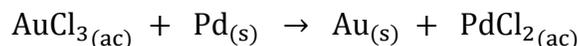
Paso 3: Ajustar ambas semirreacciones para que cada una de ellas involucre el mismo número de electrones.

Paso 4: Colocar los coeficientes estequiométricos encontrados en las semirreacciones en la reacción global y ajustar el total de las cargas en los reactivos y en los productos.

Paso 5: Si en la reacción global se localiza algún componente sin balancear, se debe de ajustar.

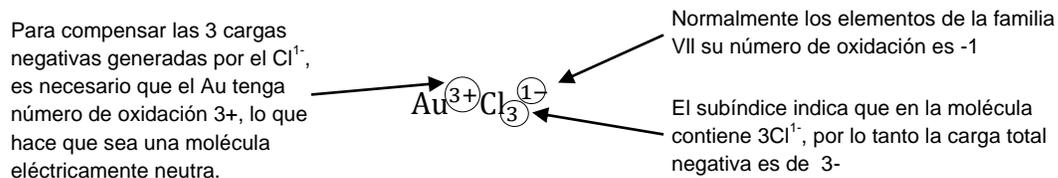
Ejemplo:

Balancear la siguiente ecuación química por el método de cambio de número de oxidación.

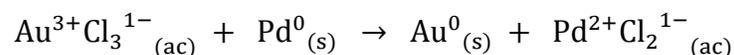


Paso 1: Identificar números de oxidación

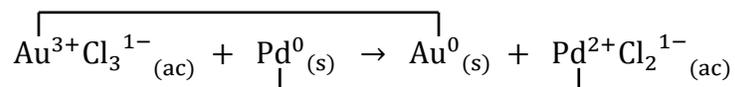
Para realizar este paso se debe analizar cada componente de la reacción. Por ejemplo el cloruro de oro (III) (AuCl_3) es una molécula neutra, pero cada especie debe tener un número de oxidación asociado para que esto suceda.



En el caso de las sustancias en estado elemental siempre tendrán un número de oxidación igual a cero. Con lo anterior se encuentra que.



Paso 2:



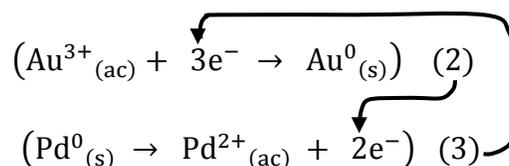
En esta ecuación química el oro presenta un cambio en su número de oxidación de 3+ a cero y el paladio cambia de cero a 2+, la otra especie presente, el cloro, siempre con 1- como número de oxidación.

Semirreacciones.

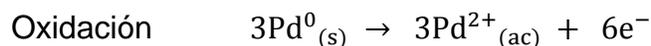
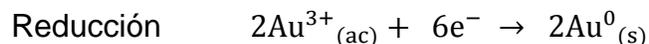


Paso 3:

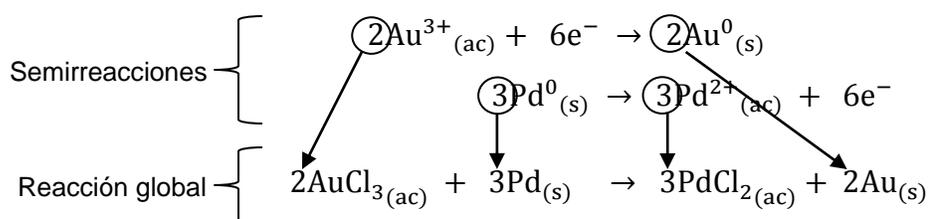
En este tipo de reacción, la oxidación y la reducción se deben de llevar a cabo simultáneamente por lo que es necesario que el número de e^- que se producen en la oxidación sean los mismos que se consumen.



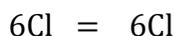
Del ajuste anterior se obtiene que:



Paso 4: Los coeficientes encontrados en las semirreacciones se colocan en la reacción global según la especie química.



Paso 5: Se verifica que cada especie química tenga el mismo número de mol, tanto en el lado de los reactivos como en el lado de los productos.



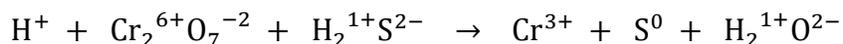
Ejercicio:

Balancear la siguiente ecuación química por el método de cambio de número de oxidación.

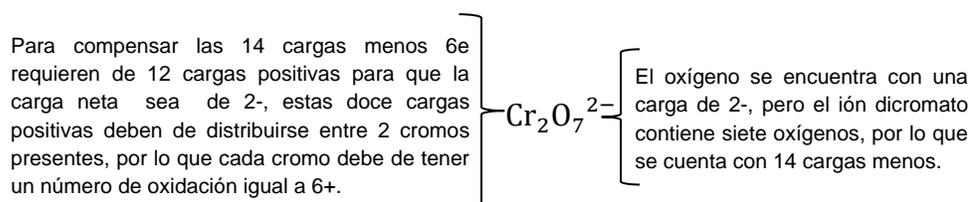
$$\text{H}^{+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$$

Solución

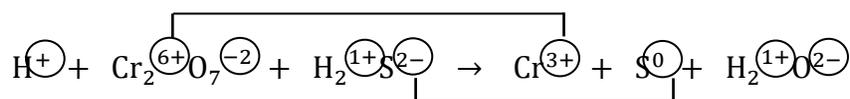
Paso 1: Identificar el número de oxidación de cada especie química



En el caso del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato) la carga total del ion es 2-, por lo que las cargas en las especies involucradas deben sumar 2-.



Paso 2: Semirreacciones de oxidación y reducción.



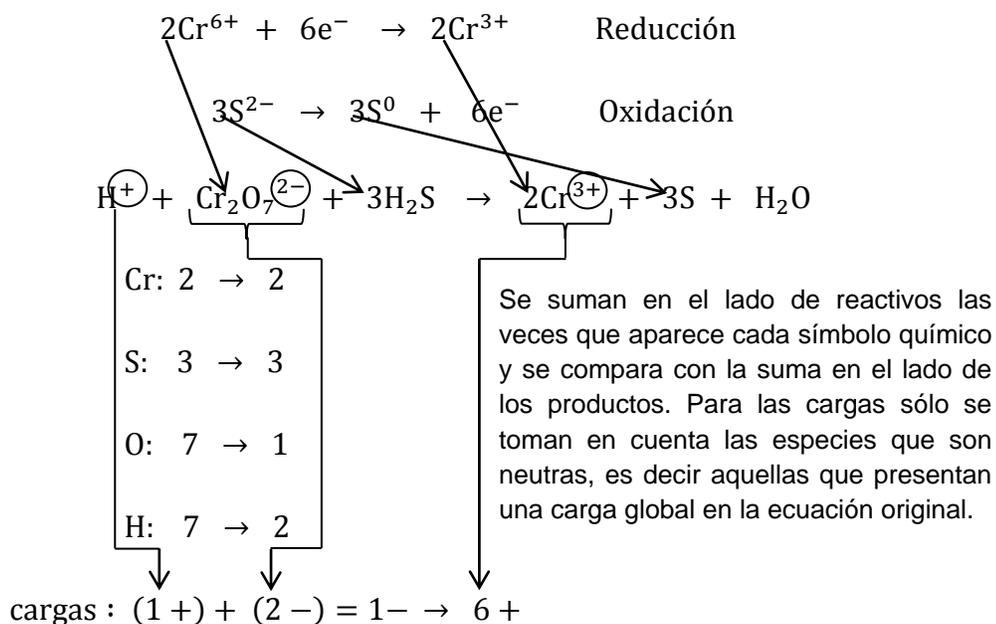
La carga se debe balancear



Paso 3: Mismo número de e^{-} en ambas semirreacciones.



Paso 4: Coeficientes en reacción global y ajuste.



Se puede observar que en el número de aparición de O, H, y la suma de las cargas en reactivos no es igual, al número de veces que aparecen en los productos, por lo que se deben de ajustar.

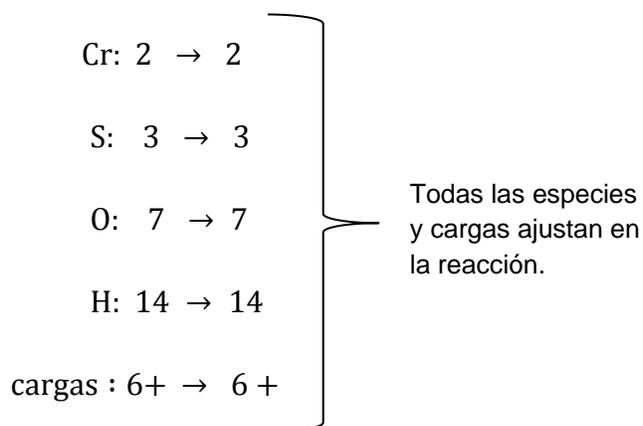
Por lo general, lo anterior, se resuelve al ajustar las cargas a ambos lados de la reacción. Como existe una deficiencia de cargas (+) en los reactivos y la única especie que genera cargas (+) en este lado de la ecuación es al H^+ , este ion se debe multiplicar por 8 para que se obtengan 8 cargas (+) que menos 2- del ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) se obtiene una carga neta para los reactivos de 6+ la cual ajusta a lo que se tiene en los productos.



Se ajusta el número de moles de aparición de H, colocando un 7 en el H_2O , del lado de los productos.



Se revisa el ajuste de toda la ecuación química.



7.3 Pilas voltaicas. Reacción iónica total. Potencial de pila. Diagrama de la pila.

7.3.1 Pilas voltaicas

Predicción de una reacción de óxido- reducción

Cuando se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción se desea saber si se van a producir o no, es decir, si es espontánea o no espontánea.

La espontaneidad de una reacción química, de forma general, se debe a un aspecto termodinámico, en concreto a la energía libre de Gibbs³ entre reactivos y productos (figura 4).

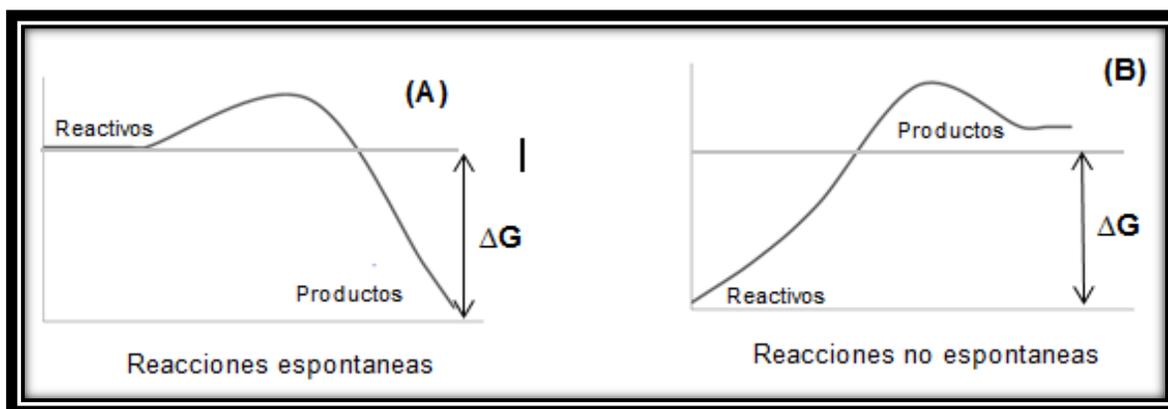


Figura 4. Un proceso espontáneo, en termodinámica, es la evolución de un sistema en el cual se libera energía libre hasta alcanzar un estado energético más estable. (A) Diferencia de energía libre de Gibbs negativa, proceso espontáneo, la reacción se produce. (B) Diferencia de energía libre de Gibbs positiva, proceso no espontáneo, la reacción no se produce.

Es importante identificar la dirección espontánea de una reacción química, para así conocer las especies que se oxidan y las que se reducen.

Dado que en una reacción química se tiene un punto inicial (reactivos) y un punto final (productos) se puede entender que se tiene una diferencia de energías entre el punto final y el punto inicial.

³ Josiah Willard Gibbs (1839-1903), Físico Estadounidense. Catedrático de la Universidad de Yale, uno de los fundadores de la termodinámica, que no tuvo el reconocimiento durante su carrera, debido a su publicación en revistas de poca difusión.

La energía libre de Gibbs (G) es una propiedad de estudio cuyo cambio para un proceso indica si éste es espontáneo o no, además si la energía es disponible para hacer el trabajo.

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

Cuando se tienen presión y temperatura constantes, se tiene que:

$\Delta G < 0$ proceso espontáneo

$\Delta G > 0$ proceso no espontáneo

$\Delta G = 0$ proceso en equilibrio, no hay cambio

Por otro lado al recordar que el potencial de la celda se define como:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{(cátodo)}} - E^0_{\text{(ánodo)}}$$

Puesto que en el cátodo tiene lugar la semirreacción de reducción y en el ánodo la de oxidación, entonces queda la siguiente ecuación.

$$E^0_{\text{reacción}} = E^0_{\text{reducción}} - E^0_{\text{oxidación}} \quad \dots \text{ ec. (7.7)}$$

Tanto el potencial estándar de la reacción ($E^0_{\text{reacción}}$) y la energía libre de Gibbs (ΔG) del proceso están relacionados mediante la ecuación de Nernst, la cual se revisará más adelante en el presente capítulo y se verá que el $E^0_{\text{reacción}}$ es directamente proporcional a la variación de energía libre con signo contrario:

$$E^0_{\text{reacción}} \propto -\Delta G \quad \dots \text{ ec. (7.8)}$$

Las pilas voltaicas usan la energía obtenida de una reacción química espontánea, para estos procesos se entiende de igual forma cuando se habla de pila voltaica y de celda voltaica.

La energía liberada en una reacción de óxido-reducción puede utilizarse para realizar trabajo eléctrico, esto se da por medio de una celda voltaica o galvánica, que es un dispositivo constituido en dos partes principalmente.

- 1 Parte externa del circuito, donde ocurre la movilidad de electrones a través del metal.
- 2 Parte interna del circuito, donde ocurre la movilidad de los iones en la disolución.

La celda voltaica está compuesta por dos semiceldas, la de la izquierda, según el esquema de la figura 5, se establece como el ánodo y la de la derecha se establece como el cátodo, debido a que cada una contiene una disolución distinta, así como los electrodos de dos diferentes metales. Las dos semiceldas están en contacto a través de un puente salino, conectadas a un voltímetro por medio de un material conductor como se observa en la figura 5.

La pila de Daniell o celda de Daniell, inventada por John Frederic Daniell⁴ en 1836, construida por dos electrodos metálicos, donde el ánodo es de Zn y el cátodo de Cu, interconectados por un puente salino de KCl y un conductor externo, tiene un potencial estándar o fuerza electromotriz de 1.103 [V] a 25°C. El puente salino puede ser cualquier medio en el cual los iones de las disoluciones pasan con lentitud. El puente puede ser un tubo de vidrio en forma de U lleno con una disolución salina saturada, con la cual sus iones no reaccionaran con los iones de

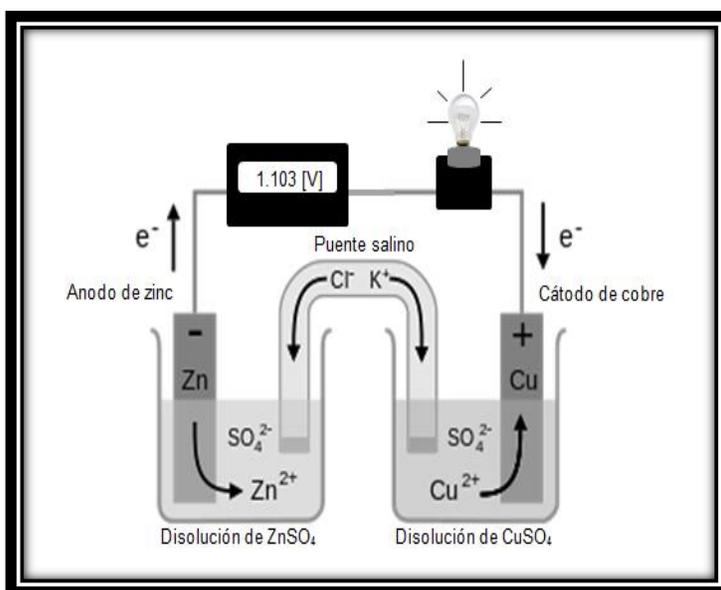


Figura No 5. En la pila voltaica se observa al ánodo de cinc, sumergido en una disolución de $ZnSO_4$ y un cátodo de cobre sumergido en una disolución de $CuSO_4$, por consiguiente en el ánodo se lleva a cabo la oxidación de Zn a Zn^{2+} y en el cátodo la reducción de Cu^{2+} a Cu. El puente salino tiene la función del medio eléctrico conductor entre las dos disoluciones, por medio de la solución de KCl que permite el paso de los aniones y cationes de una disolución a otra y para evitar que la disolución de KCl se mezcle con las otras se usan unos tapones de algodón en los extremos del puente salino.

⁴ John Frederic Daniell (1790-1845) Físico y Químico Inglés, Reconocido por inventar la Pila Daniell (1836), que hasta ese momento fue la mejor pila electroquímica, también inventó el higrómetro y un pirómetro registrador.

las disoluciones de las semiceldas, ni con los de los electrodos. Las tres funciones del puente salino son:

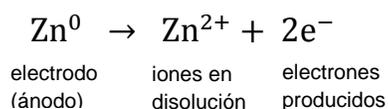
- 1 Permite el contacto eléctrico entre las dos disoluciones.
- 2 Evita que se mezclen las disoluciones de los electrodos.
- 3 Mantiene la neutralidad eléctrica de cada semicelda a medida que los iones entran o salen del puente salino.

Para que sea aprovechada la energía química de la reacción de óxido-reducción en una pila, es necesario que la semirreacción de reducción y la semirreacción de oxidación se lleven a cabo por separado, es decir, que se encuentren separados físicamente. Por tal motivo, la oxidación del Zn se lleva a cabo en el recipiente de la izquierda y la reducción del Cu en el recipiente de la derecha, según lo mostrado en la figura 5, de esta forma es necesario tener un medio conductor que transfiera las cargas de una semicelda a otra, aprovechando el paso de los e^- , para la obtención de energía eléctrica.

Los electrodos conectados son incapaces de llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción, por lo que será necesario sumergirlos dentro de disoluciones que contengan a los iones, la condición estándar es llevar a cabo el experimento a 25 [°C], 1[atm] y emplear disoluciones 1[M] de concentración.

Así, en el ánodo sucede que:

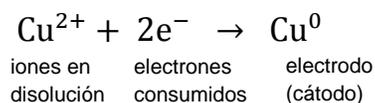
oxidación



El electrodo de Zn metálico se va desgastando para dar paso a la formación de los iones de Zn^{2+} en disolución.

Y en el cátodo:

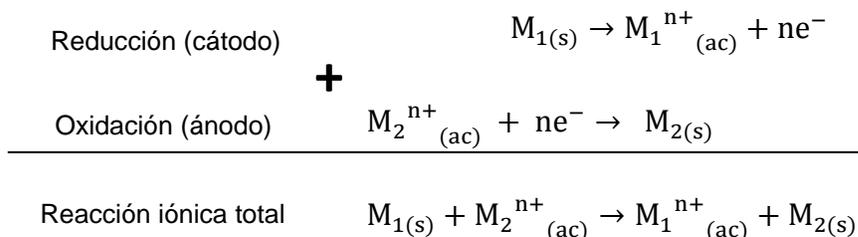
reducción



Conforme se va produciendo Cu metálico, a partir de los iones en disolución, éste se va depositando en el cátodo.

7.3.2 Reacción iónica total

Para la reacción iónica total, se considera la que ocurre en toda la celda, de tal forma que dependerá de las especies químicas, que forman tanto a los electrodos, como a la disolución de cada semicelda. De forma general, la suma de la semirreacciones de reducción y oxidación, dará lugar a la reacción iónica total o también conocida como reacción global.



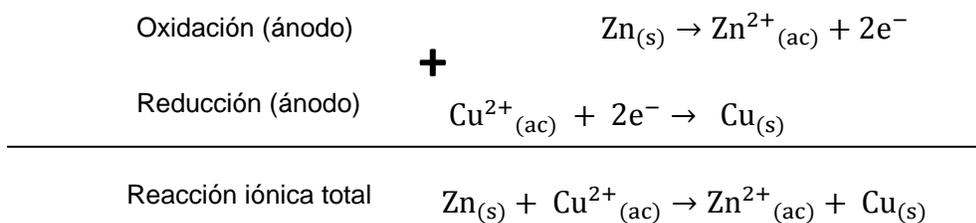
M_1 = elemento que es agente reductor

M_2 = elemento que es agente oxidante

n = número de electrones móviles

Dónde M_1 y M_2 son los metales usados para los electrodos, M_1^{n+} y M_2^{n+} son los iones de los metales empleados, ne^{-} es el número de electrones ganados y perdidos en ambas semirreacciones, por lo que en la reacción iónica no se indican. Cuando la celda está en funcionamiento, la masa del electrodo M_1 disminuye y la concentración de M_1^{n+} aumenta en la disolución que contiene el ánodo. Sin embargo, en el cátodo sucede lo contrario, los iones en disolución M_2^{n+} al ganar n electrones se genera M_2 , por lo que el cátodo aumenta de masa.

Aplicando lo anterior en la pila de Daniell, figura 5 se tiene el caso de una celda constituida por dos semiceldas, constituidas por una barra de Cu metálico dentro una disolución de sulfato de cobre (II) y otra de Zn metálico dentro de una disolución de sulfato de cinc, por lo que la reacción iónica total es:



En el ánodo de Zn se pierde masa porque parte de Zn metálico se oxida a iones de Zn^{2+} , los cuales pasan a la disolución. Simultáneamente en el electrodo de Cu, los iones Cu^{2+} se reducen a Cu metálico. Estos iones se depositan sobre el electrodo, por lo cual su masa aumenta (Figura 6).

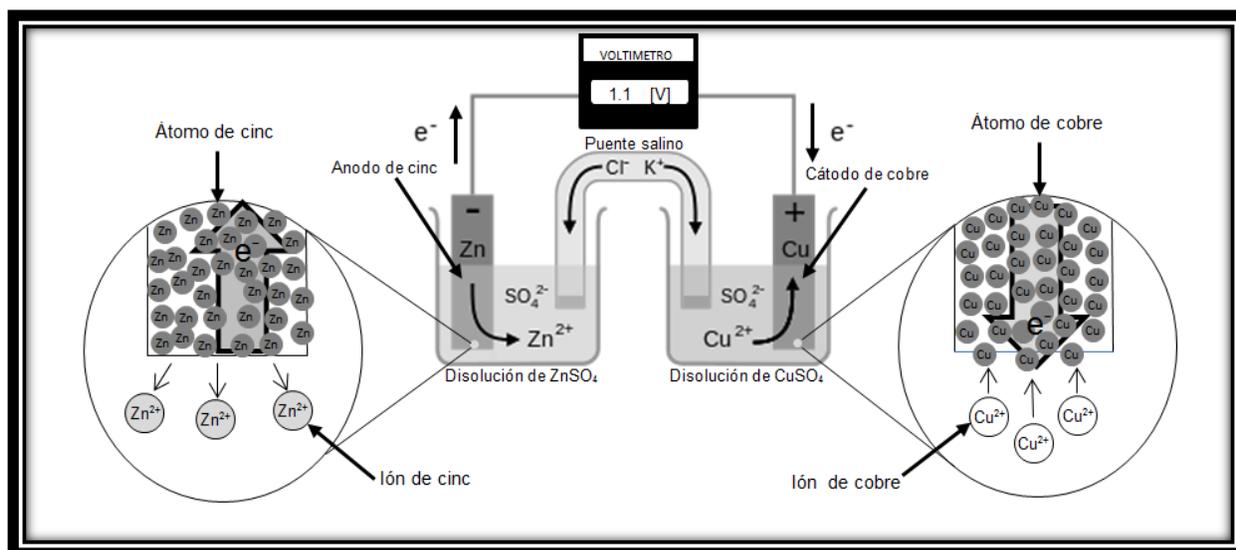
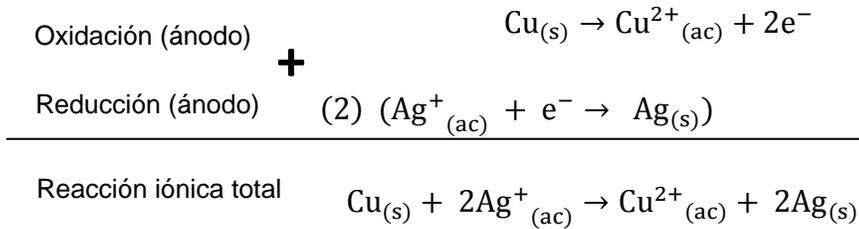


Figura 6. En la imagen se muestran las semirreacciones de oxidación y de reducción para los metales zinc y cobre respectivamente. El círculo de la izquierda representa un acercamiento al ánodo, donde se oxidan los átomos de la barra de Zn, debido a que están cediendo electrones a través del conductor externo, pasando de átomos de Zn a iones de Zn^{2+} , en la disolución $ZnSO_4$. Además simultáneamente el recipiente de la derecha contiene una disolución de $CuSO_4$, los iones de Cu^{2+} al tomar los electrones que circulan a través del conductor externo, se depositan como átomos de Cu, en la barra de Cu metálico.

Otra reacción semejante es una celda voltaica, que se compone de una barra de cobre dentro de una solución de $CuSO_4$ y una barra de plata dentro de la disolución de $AgNO_3$.

Para esta celda, el ánodo será el electrodo de Cu, ya que el Cu metálico se oxida a iones Cu^{2+} . Simultáneamente los iones de Ag^+ se reducen a Ag metálica, en el electrodo de Ag.

Es necesario siempre tener un equilibrio en la generación y consumo de los e^- en ambas reacciones, de esta forma la reducción de la plata se tendrá que llevar 2 veces por cada oxidación del cobre, ya que el cobre genera $2e^-$ y la plata sólo consume 1, para que dicho equilibrio se presente, se debe multiplicar por 2 la reacción de plata.



Lo que sucede en cada semicelda es lo siguiente:

- El Cu metálico se oxida a Cu^{2+} , por lo que el ánodo se desgasta conforme la reacción procede.
- El cátodo, constituido por el Ag que va ganando masa, ya que los iones Ag^{+} se van a reducir a Ag metálica que se deposita en la superficie del electrodo de plata.

Para este caso en particular, los iones del puente salino migran para conservar la electroneutralidad. Parte de los iones NO_3^- de la semicelda del cátodo y parte de los iones Cu^{2+} de la semicelda del ánodo también migran al puente salino para mantener la carga total en equilibrio. Dos iones NO_3^- migran por cada ion de Cu^{2+} (figura 7).

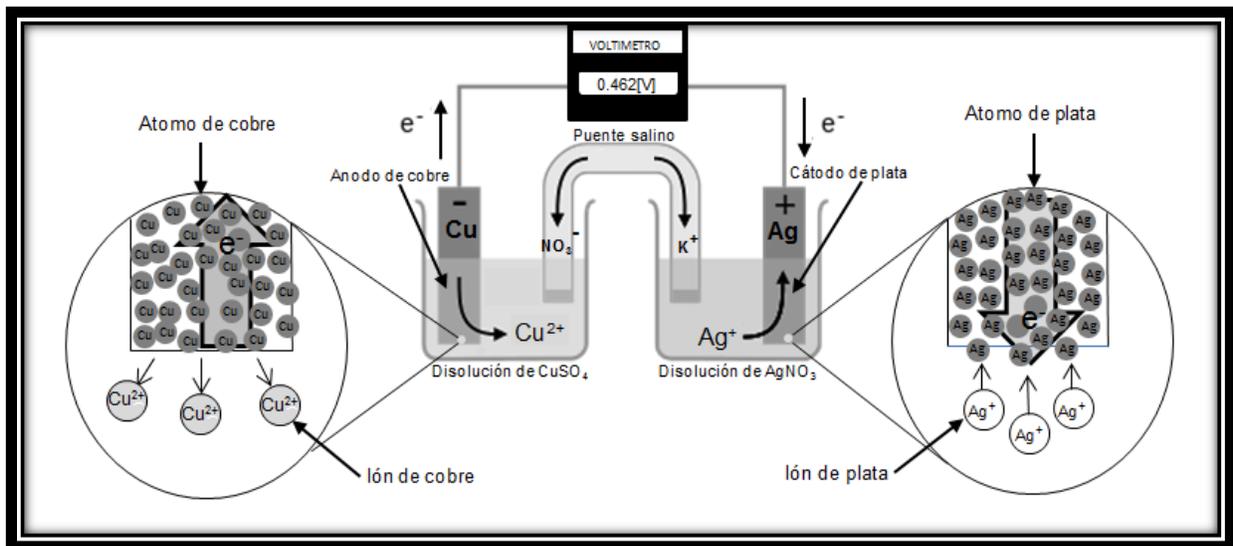


Figura 7. En esta imagen no se utiliza KCl como en la figura No 5, porque los iones de Cl^- reaccionarían con los iones Ag^+ , para formar $\text{AgCl}_{(s)}$ insoluble. A la izquierda se lleva a cabo la oxidación de los átomos de Cu a iones de Cu^{2+} , debido a que ceden electrones a través del conductor externo, provocando simultáneamente que los iones de Ag^+ , al tomar estos electrones se reduzcan en la barra de Ag metálica a átomos de Ag.

7.3.3 Potencial de pila

Como ya se ha mencionado la diferencia de potencial proporciona la fuerza motriz para mover los electrones a través del circuito externo de una celda. En una pila sucede que la energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo, para que los electrones fluyan espontáneamente del ánodo al cátodo. Por analogía se puede comparar con el flujo de agua de una cascada, a mayor altura, el agua tendrá mayor energía potencial concentrada (figura 8).

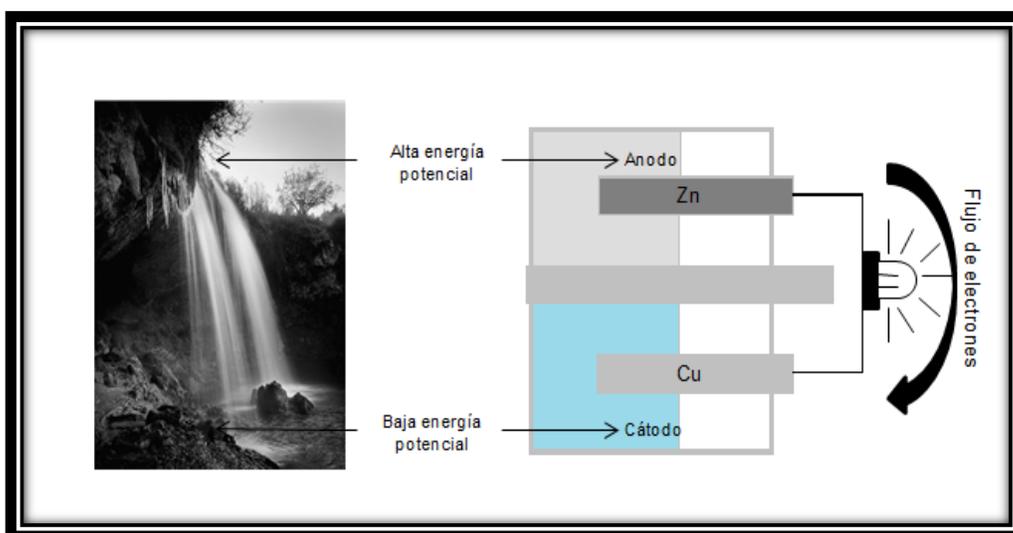
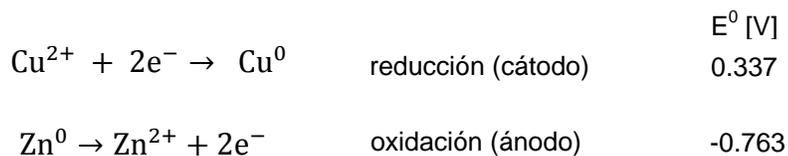


Figura 8. Diferencia de energía potencial. (Modificada de BROWN, Theodore. 2004)

El agua fluye espontáneamente debido a la diferencia de energía potencial entre la zona más alta de la cascada y la corriente de abajo. De forma análoga los electrones fluyen del ánodo de la pila voltaica a su cátodo para reducir su energía potencial.

Para el caso del potencial de la pila, la diferencia de energía potencial está en proporción de que un electrodo sea un agente reductor y el otro un agente oxidante, para obtener una diferencia de potencial que puede ser productiva.

Para el caso particular de la pila de Daniell se había encontrado que:



Para determinar el potencial de la pila o fem se debe de aplicar la fórmula No. 7.4 que dice:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{cátodo})} - E^0_{(\text{ánodo})}$$

Sustituyendo

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{Cu})} - E^0_{(\text{Zn})}$$

$$E^0_{\text{celda}} = 0.337[\text{V}] - (-0.763[\text{V}]) = 1.103 [\text{V}]$$

Por lo que la pila de Daniell tiene un potencial de pila en condiciones estándar de 1.103 [V]

Note que el potencial estándar del cinc no cambia de signo aunque se invirtió la reacción de reducción para que corresponda a una oxidación, ya que la ecuación 7.4 está expresada para potenciales estándar de reducción.

Para obtener pilas con mayor E^0_{celda} es necesario utilizar electrodos que tengan E^0 muy diferentes, es decir, que se encuentren en los extremos de la tabla de potencial estándar, como es el caso del Li y el F (figura No 9).

Elemento	Semirreacción de reducción	Potencial estándar de reducción [V]
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.045
K	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.870
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.370
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.660
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.740
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.140
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.128
H ₂	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
I ₂	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1.500
F ₂	$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.870

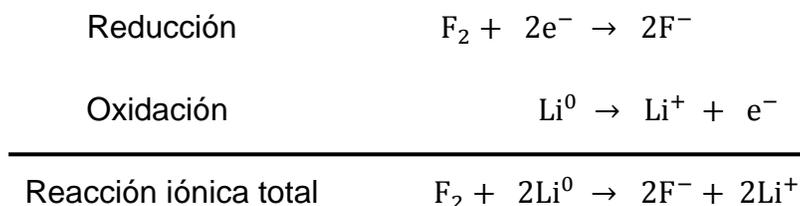
Figura No 9.
Mayor Potencial de celda

En la tabla de potenciales estándar de reducción, se muestra que los iones de la parte superior son mejores agentes oxidantes, por lo contrario en la parte inferior se encuentran los mejores agentes reductores. En la reacción de uno muy oxidante con otro muy reductor, se obtiene una diferencia de potencial de la pila más grande y se traduce a mayor energía eléctrica.

Ejercicio:

Construya una pila con electrodos de litio (Li) y Flúor (F). Obtenga las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción iónica total y el potencial de la pila.

En primer lugar se obtienen las semirreacciones, y posteriormente se suman para obtener la reacción iónica total.



Una vez obtenida la reacción, se utiliza la ecuación 7.4

$$E^0_{\text{pila}} = E^0(\text{cátodo}) - E^0(\text{ánodo})$$

Y se sustituye el potencial estándar de reducción de cada elemento, haciendo la suma se obtiene el potencial estándar de la pila.

$$E^0_{\text{pila}} = 2.870[\text{V}] - (-3.045[\text{V}]) = 5.915[\text{V}]$$

La diferencia de potencial por carga eléctrica entre dos electrodos se mide en unidad de volt, la cual es una unidad derivada del sistema internacional de unidades. El volt (V) se puede definir, como la diferencia de potencial necesaria para impartir 1 joule (J) de energía a una carga de 1 coulomb(C).

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}} \quad \dots \text{ ec. (7.9)}$$

Hasta ahora se ha utilizado la ecuación para potencial estándar de celda (E^0_{celda}), para electrodos estándar, esto es, a condiciones estándar. Para condiciones no estándar, existe una ecuación que describe la relación matemática existente entre fem de la celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción de óxido-reducción, dicha ecuación es conocida como la **ecuación de Nernst**.

La dependencia de la fem de celda respecto de la concentración se obtiene a partir de la dependencia del cambio de energía libre de Gibbs respecto de la concentración. El cambio de energía libre de Gibbs, ΔG , tiene una relación con el cambio de energía libre estándar, ΔG^0 , cuando se desea determinarlo a condiciones no estándar.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \dots \text{ ec. (7.10)}$$

donde

R= constante universal de los gases

T= temperatura absoluta

Q= es el cociente de reacción (visto en el capítulo de equilibrio químico)

En el equilibrio $Q = K_c$, donde K es la constante de equilibrio.

Una pila se puede ver como un sistema termodinámico que realiza un trabajo eléctrico (W) al transportar una carga (Q) desde el ánodo, hasta el cátodo, por la acción de una diferencia de potencial (V).

$$W = q V = q E_{\text{celda}} \quad \dots \text{ ec. (7.11)}$$

donde E_{celda} = potencial de la celda en [V]

En la siguiente sección se verá que un Faraday es la carga que posee un mol de electrones y equivale a aproximadamente a 96485 [C]. El transporte desde el ánodo hasta el cátodo es de n moles de cargas, por lo que la carga transportada se puede escribir como:

$$q = n F \quad \dots \text{ ec. (7.12)}$$

Sustituyendo la carga eléctrica (ecuación 7.12) en el trabajo eléctrico (ecuación 7.11) se obtiene

$$W = n F E_{\text{celda}} \quad \dots \text{ ec. (7.13)}$$

Dado que la energía libre de Gibbs es negativa si el sistema aporta dicha energía, en la pila se espera que el ΔG sea negativo por lo que se puede escribir como:

$$-\Delta G = n F E_{\text{celda}} \quad \text{o en condiciones estandar} \quad -\Delta G^0 = n F E^0_{\text{celda}} \quad \dots \text{ ec. (7.14)}$$

Se sustituye ΔG ecuación 7.14 en 7.10 se obtiene

$$-nFE_{\text{celda}} = -nFE^0_{\text{celda}} + RT \ln Q \quad \dots \text{ ec. (7.15)}$$

Despejando E de esta ecuación se obtiene la **ecuación de Nernst**⁵:

$$E_{\text{celda}} = E^0_{\text{celda}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Se acostumbra a tener la ecuación en términos de logaritmos base 10 comunes

$$E_{\text{celda}} = E^0_{\text{celda}} - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q \quad \dots \text{ ec. (7.16)}$$

y a 298 [K] ó 25[°C], se tiene que:

$$E_{\text{celda}} = E^0_{\text{celda}} - \frac{0.0592 \text{ [V]}}{n} \log Q \quad \dots \text{ ec. (7.17)}$$

E_{celda} = potencial en condiciones diferentes de las estándar

E^0_{celda} = potencial estándar

R = constante de los gases ideales, 8.314 [J/mol k]

T = Temperatura absoluta en K

n = moles de electrones que se transfieren en la reacción o semirreacción.

F = Faraday, 96485 [C]

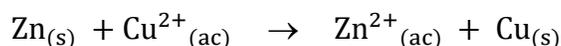
Q = cociente de reacción $\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$

Recordatorio de equilibrio químico

$a A_{(s)} + b B_{(ac)} \rightarrow c C_{(ac)} + d D_{(s)}$ $Q = \frac{[C]^c}{[B]^b}$ Los sólidos y líquidos puros no se toman en el cálculo de Q.

En este ejercicio se ve la aplicación de la ecuación de Nernst para determinar el potencial de celda, en condiciones no estándar. Si la concentración para Cu^{2+} es 5.0 [M] y Zn^{2+} es de 0.050 [M], y la reacción global está dada por:

⁵Walter Hermann Nernst (1864-1941), químico alemán que estableció muchos de los fundamentos teóricos de la electroquímica. Se le concedió el premio Nobel de química en 1920 por su contribución al estudio de la Termodinámica.



Se recuerda que se transfieren dos electrones del Zn al Cu^{2+} , por lo que $n=2$, la fem estándar (E^0_{celda}) es de +1.10 [V] y para este caso se usará una temperatura de 25 [°C] (298 [K]).

Sustituyendo lo anterior en la ecuación 7.17, se tiene que:

$$E_{\text{celda}} = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

En este caso si $[\text{Cu}^{2+}]$ es 5.0 [M] y $[\text{Zn}^{2+}]$ es de 0.050 [M]

$$E_{\text{celda}} = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[0.050]}{[5.0]}$$

Finalmente se obtiene el siguiente resultado

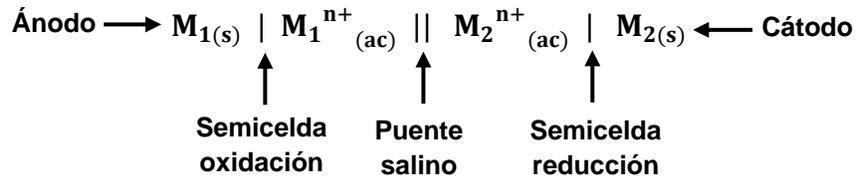
$$E_{\text{celda}} = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} (-2.00) = 1.16 \text{ [V]}$$

7.3.4 Diagrama de la pila

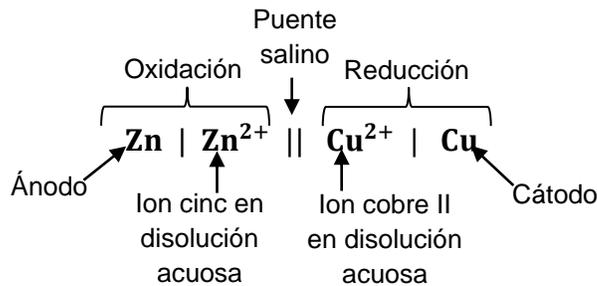
Un diagrama de la pila muestra los componentes de una celda electroquímica de modo simbólico, para este caso en particular una pila voltaica. Según el convenio de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) la pila se representa en un diagrama de la siguiente manera:

- 1) El ánodo estará situado de lado izquierdo del diagrama.
- 2) El cátodo estará situado de lado derecho del diagrama.
- 3) Con una línea vertical (|), se representa el límite entre dos fases que podrían ser un electrodo metálico y una disolución. Por lo que las especies solubles se colocan en la región media del diagrama.
- 4) Con doble línea vertical (||), se representa la unión entre los compartimentos de 2 semiceldas, generalmente éste siempre es un puente salino.

El diagrama de la pila para una celda, está compuesta por dos semiceldas y unidas por un puente salino. En una semicelda, se tiene un metal en estado sólido ($M_{x(s)}$), así como iones del mismo metal ($M_x^{n+}_{(ac)}$) en la disolución acuosa y en la otra se tendrán átomos e iones en la disolución acuosa de un metal diferente a la primera semicelda, representadas de la siguiente forma:



El diagrama de la pila para el caso de la pila de Daniell, se tiene que:



Ejercicio:



A partir de este diagrama de pila, determine:

- La reacción de reducción
- La reacción de oxidación
- La FEM
- La reacción iónica total

Solución:

1- Para obtener la reacción de reducción, se observa que el ion Hg^{2+} está ganando 2 electrones, esta acción describe la reducción en la semicelda.



- 2- Para obtener la reacción de oxidación, se observa que el átomo de Ag está perdiendo un electrón, esta acción describe la oxidación en la semicelda.



- 3- Se tiene la ecuación 7.4

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{cátodo})} - E^0_{(\text{ánodo})}$$

Se sustituye el potencial estándar de Hg por el potencial estándar del cátodo y el potencial estándar de Ag por el potencial estándar del ánodo

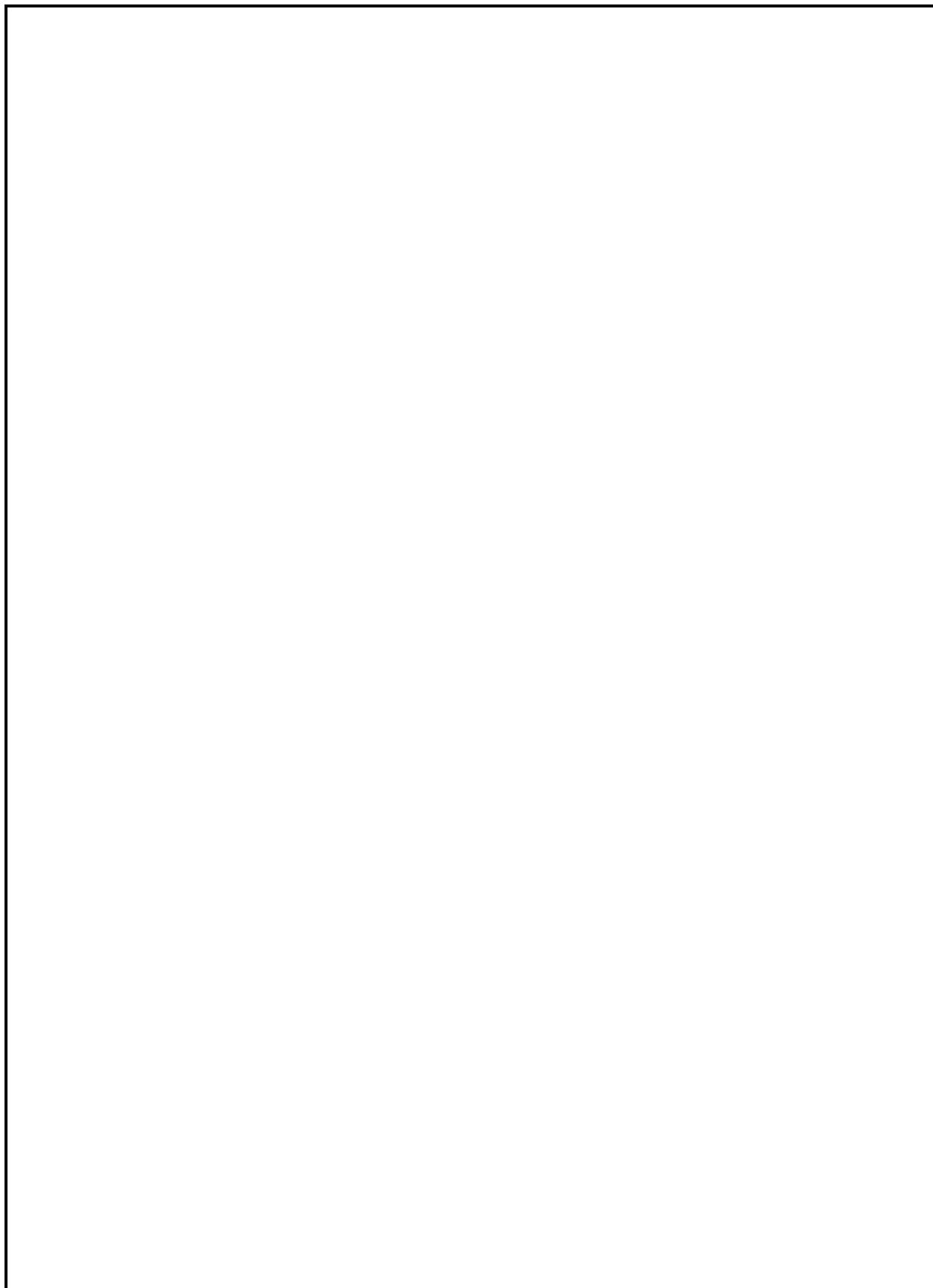
$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{Hg})} - E^0_{(\text{Ag})}$$

Por último se sustituye el valor del potencial estándar tanto del Hg, como de la Ag y se obtiene el potencial estándar de toda la celda.

$$E^0_{\text{celda}} = 0.854[\text{V}] - (0.800[\text{V}]) = \mathbf{0.054[\text{V}]}$$

- 4- Se conocen las reacciones de reducción y oxidación, se reescribe de forma que queden los reactivos de la izquierda de la flecha y los productos de lado derecho.

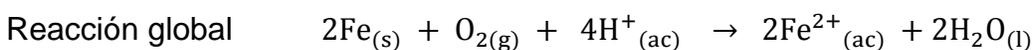
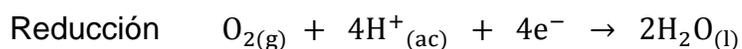




Solución:

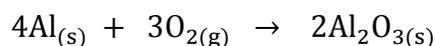
A)

Se determina tanto la reacción de oxidación, como reducción. Además recordar que se producen el mismo número de e^- en la oxidación, que los que se consumen en la reducción.



B)

El metal posterior a la serie de actividad es el Cr, se debe tomar un metal que sea más activo químicamente. Para esta situación una buena elección es el Al ya que en contacto con O_2 , éste reacciona formando Al_2O_3 que sirve como una capa inhibidora, para combatir el deterioro de la T.R.



7.4 Celdas electrolíticas: Leyes de Faraday. Galvanización. Electrodeposición.

7.4.1 Celdas electrolíticas: Leyes de Faraday

Se conoce como electrólisis aquel proceso donde se utiliza una fuente externa para que proporcione energía eléctrica y así inducir una reacción química no espontánea. Las celdas electroquímicas donde ocurre la electrólisis, se les llaman celdas electrolíticas.

Una celda electrolítica se compone de un recipiente donde se encuentra el electrolito, con electrodos sumergidos en él y conectados a una fuente de corriente directa (Figura 10). El electrolito es una disolución que en su composición contiene iones libres, esto permite que sea un conductor eléctrico.

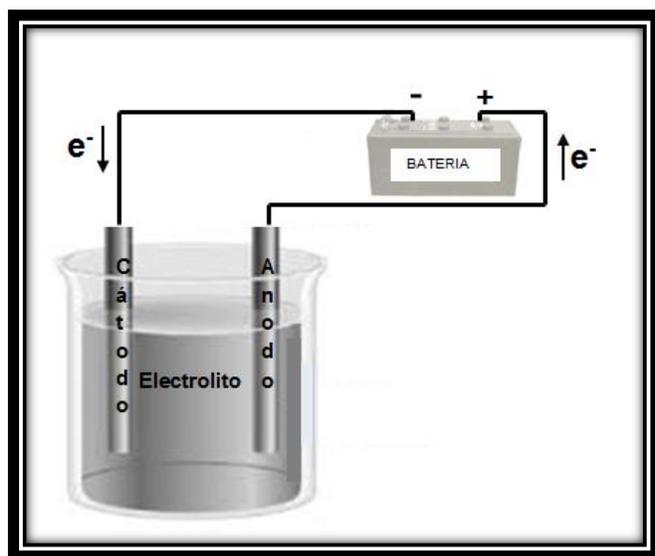


Figura 10. Celda electrolítica

Faraday descubrió que algunas sustancias diluidas con agua conducían la energía eléctrica y noto que algunos compuestos se descomponen en sus elementos cuando esta energía pasa a través de ellos. Los átomos de algunos elementos son atraídos al electrodo positivo y los demás hacia el electrodo negativo. De esta manera, llegó a la conclusión de que estos átomos estaban eléctricamente cargados y los llamó iones.

A partir de este trabajo, desarrolló el tratamiento cuantitativo de la electrólisis. Faraday observó que la cantidad de sustancia del producto formado o lo que se había consumido de la parte del reactivo en un electrodo era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia utilizada.

A raíz de sus experimentos Faraday descubrió las leyes fundamentales de la electrólisis:

Primera ley de Faraday

La cantidad de sustancia que experimenta oxidación o reducción en cada electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica (Q) que pasa a través de una celda, donde Q es el producto de la intensidad de corriente (I) y el tiempo (t).

$$Q = I t \quad \dots \text{ ec. (7.18)}$$

El Faraday es la cantidad de carga que corresponde a la ganancia o pérdida de 6.022×10^{23} electrones o un mol de electrones.

$$1 [F] = 6.022 \times 10^{23} e^- = 96485 [C]$$

Segunda ley de Faraday

El paso de una determinada cantidad de carga, produce dos sustancias diferentes con cantidades en función del número de electrones que se ganan o pierden con respecto al elemento en estado elemental.

$$n_i = \frac{Q}{n_{e^-} F} = \frac{I t}{n_{e^-} F} \quad \dots \text{ ec. (7.19)}$$

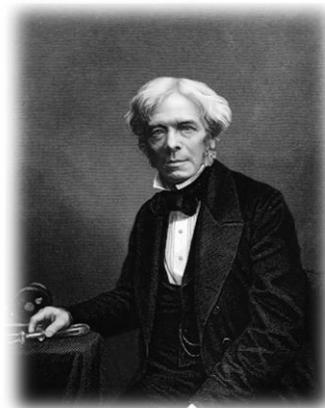
Donde

n_i = moles de la sustancia i [mol]

Q = carga correspondiente a la cantidad de electricidad que pasa por la celda [C]

n_{e^-} = número de electrones ganados o perdidos por la sustancia

F = carga generada por un mol de $e^- = 96485 [C]$

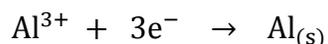


Michael Faraday, tomada de: <http://faradayclubaward.org/michael-faraday/>

Figura 11. Michael Faraday Físico y Químico Inglés, considerado el científico experimental más importante del siglo XIX. Comenzó como aprendiz de un encuadernador a los 13 años de edad, lo que le permitió a Faraday leer y asistir a conferencias. En 1812 comenzó a trabajar como asistente en el laboratorio de Humphry Davy en la Royal Institution.

Ejercicio:

Se hace pasar en una celda electrolítica una corriente de 2.0 [A] por un periodo de 30[min]. Calcule el número de moles producidos de $\text{Al}_{(s)}$ según la siguiente semirreacción:



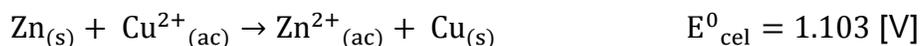
$$n_{\text{Al}} = \frac{I t}{n_{e^{-}} F}$$

$$n_{\text{Al}} = \frac{(2.0[\text{A}])(1800[\text{s}])}{(3)(96485[\text{C}])}$$

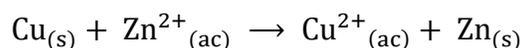
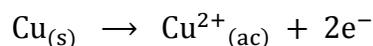
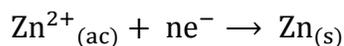
$$n_{\text{Al}} = 0.0124 [\text{mol}] \text{ de Al}$$

Analizando las celdas electroquímicas, se recuerda que en una celda voltaica o galvánica, debido a la transformación de energía de un cambio químico, se obtiene energía eléctrica de manera espontánea.

En el análisis de los dos tipos de celdas electroquímicas, para el caso de una que contenga electrodos de cinc y cobre respectivamente. Cuando funciona espontáneamente, los electrones fluyen del cinc al cobre, es decir del ánodo al cátodo.



Si esta misma celda se conecta a una fuente de electricidad externa con un voltaje superior a 1.103 [V], como se muestra en la figura 12. Esta conexión forzará a los electrones a entrar en el electrodo de cinc, ahora cátodo y a salir del electrodo de cobre, ahora ánodo. Para este caso la reacción de la celda es a la inversa de la reacción espontánea y el E^0_{cel} es negativo.



$$E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -0.763 [\text{V}] - 0.340 [\text{V}] = -1.103$$

Por lo tanto, si se tiene una celda voltaica e invertimos el sentido del flujo de electrones se transforma en una celda electrolítica (Figura 12).

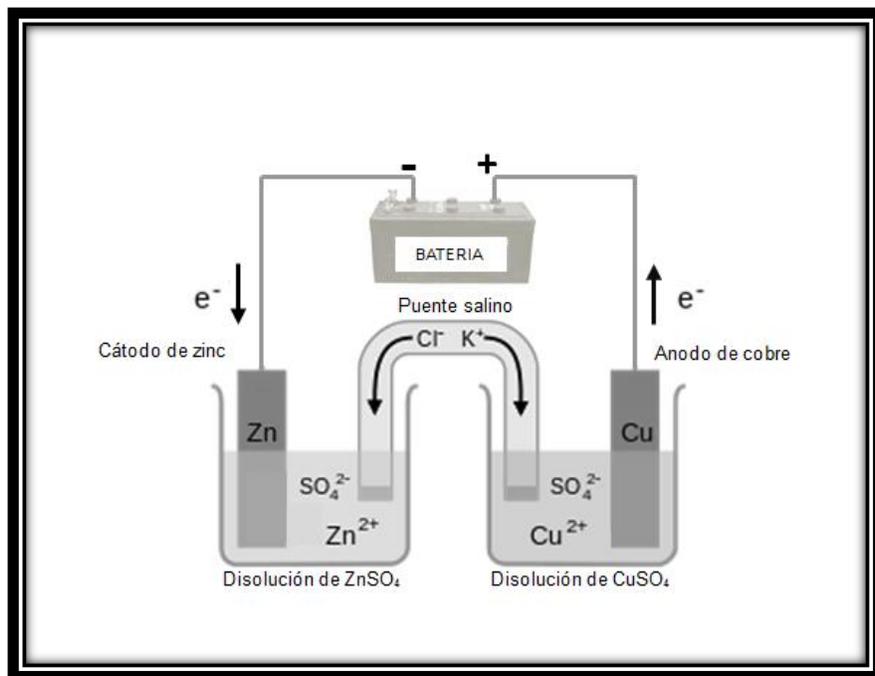


Figura 12. Celda electrolítica de Zn y Cu.

La celda electroquímica, se había presentado en el tema de celdas voltaicas, si se conecta una batería de corriente directa, donde se tenía el interruptor y aplicamos un voltaje mayor al E^0_{celda} , de la reacción espontánea, se cambia el sentido del flujo de electrones de la reacción espontánea mencionada. De esta forma cambio de una celda voltaica a una celda electrolítica.

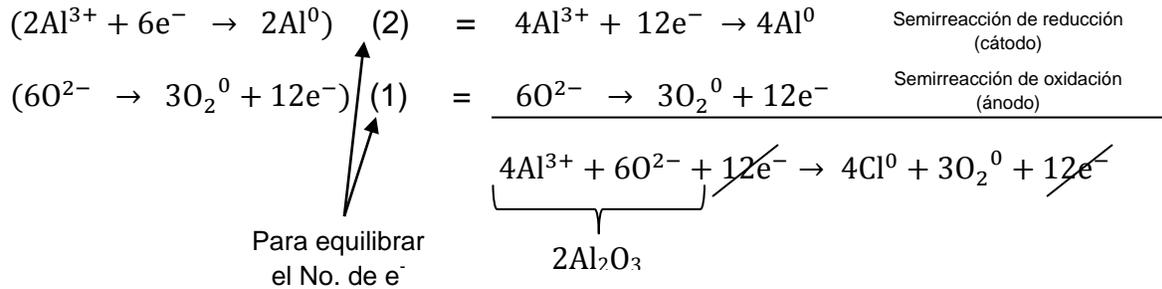
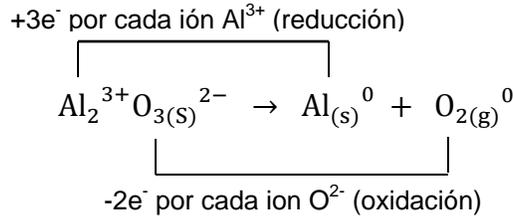
Ejercicios:

1. El 83 % de la corteza terrestre está constituida por aluminio (Al), el cual se obtiene de forma pura a partir de la alúmina (Al₂O₃), también conocida como óxido de aluminio, según la siguiente reacción química.



Determine el tiempo [h] necesario para obtener 1 [kg] de Al_(s) al tener 3.73 X 10² [A] de corriente.

Solución: primero se balancea la ecuación a la vez que se establecen las reacciones que determinan los [moles de e⁻] involucrados por cada mol de Al y O₂ obtenidos.



En la semirreacción de reducción se observa que 4 iones de Al³⁺ reaccionan con 12e⁻ para producir 4 átomos de aluminio metálico (Al), por lo que:

$$1[\text{kg}]Al \left(\frac{1000[\text{g}]}{1[\text{kg}]} \right) \underbrace{\left(\frac{1[\text{mol}]}{26.98[\text{g}]} \right)}_{\text{Masa molar del Al}} \underbrace{\left(\frac{12[\text{mol}]e^-}{4[\text{mol}]Al} \right)}_{\text{Relación estequiometría entre e}^- \text{ y Al}^0} = 111.19[\text{mol}]e^-$$

Aplicando las leyes de Faraday se tiene que:

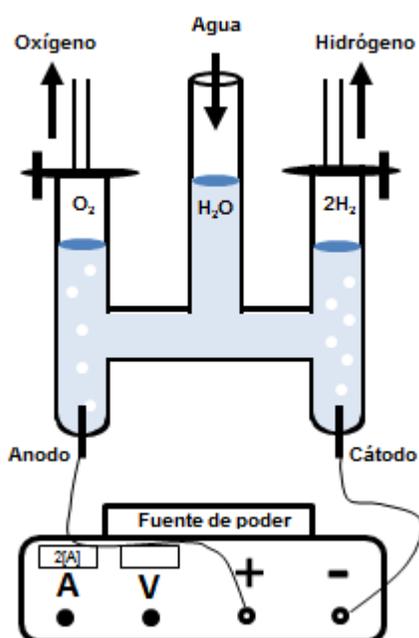
$$111.19 [\text{mol}]e^- \underbrace{\left(\frac{96500[\text{C}]}{1[\text{mol}]e^-} \right)}_{\text{Faraday [F]}} = \underbrace{10,730,170.5 [\text{C}]}_{\text{Q}}$$

$$Q = It \quad \therefore \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{10,730,170.5 [\text{C}]}{3.73 \times 10^2 [\text{A}]} = 28767.21 [\text{s}] \left(\frac{1[\text{h}]}{3600[\text{s}]} \right) \cong 8[\text{h}]$$

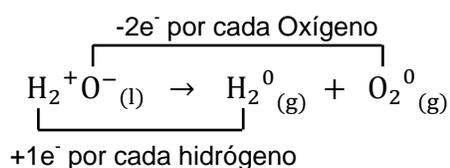
Obtener 1[kg] de Al metálico usando 3.73 X 10² [A], se llevará un tiempo aproximado de 8[h].

2. El agua puede ser descompuesta en sus componentes gaseosos (H_2 y O_2) por medio de un proceso de electrólisis, el dispositivo que se usa comúnmente como celda electrolítica es conocido como aparato de Hoffman⁶, el cual tiene la calidad de tener compartimentos separados para recolectar los gases generados y medir su volumen. También es necesario agregar al agua alguna sal que permita tener transporte de electricidad a través del agua.

Prediga la cantidad (litros) de $H_{2(g)}$ y $O_{2(g)}$ que se obtendrán a partir de la electrólisis del agua, si se hace pasar una corriente de 2 [A], por un lapso de 90 [min] a 25 [°C] y 0.76 [atm].



Solución:



⁶ El aparato de Hoffman fue inventado en 1886 por el químico alemán August Wilhelm von Hofmann (1818-1892), su función principal fue la medición de corriente eléctrica, antes de la existencia del amperímetro.

Usando la ecuación de los gases ideales

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} R T}{P} = \frac{(55.95 \times 10^{-3} [\text{mol}])(0.082 \frac{[\text{atm l}]}{[\text{mol K}]}) (25 + 273.15 [\text{K}])}{0.76 [\text{atm}]} \cong 1.8 [\text{l}] \text{ de } \text{H}_2 \text{ gaseoso}$$

$$\text{Para } \text{O}_{2(\text{g})} \quad 11.19 \times 10^{-2} [\text{mol}] e^- \left(\frac{1 [\text{mol}] \text{O}_2}{4 [\text{mol}] e^-} \right) = 27.98 \times 10^{-3} [\text{mol}] \text{O}_2 = n_{\text{O}_2}$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} R T}{P} = \frac{(27.98 \times 10^{-3} [\text{mol}])(0.082 \frac{[\text{atm l}]}{[\text{mol K}]}) (298.15 [\text{K}])}{0.76 [\text{atm}]} \cong 0.9 [\text{l}] \text{ de } \text{O}_2 \text{ gaseoso}$$

Observe que en la electrólisis del H_2O siempre se va a obtener el doble de la cantidad de H_2 con respecto al O_2 , debido a la estequiometría de la reacción.

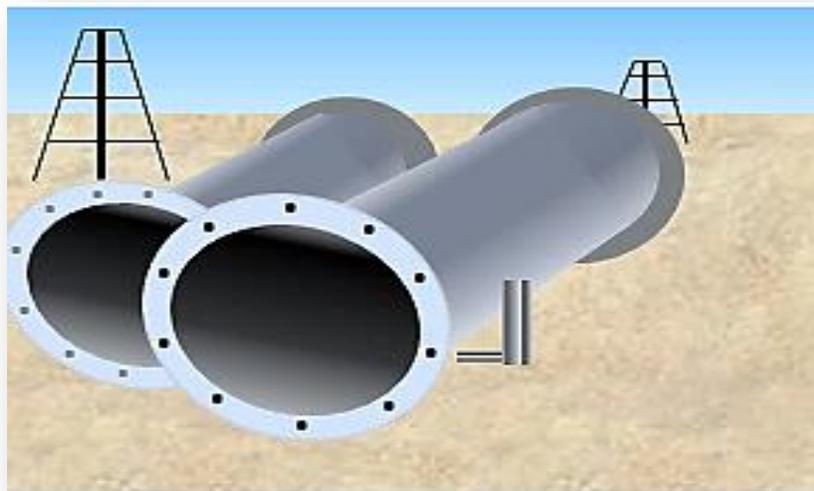
7.4.2 Galvanización.

La galvanización es una aplicación de la electrólisis, que se refiere a la producción de una película de un metal sobre otro de menor actividad química. Para ello se necesita un depósito de partículas finas, de gran tenacidad y adherencia, de fácil pulimento.

Este revestimiento puede aplicarse como un efecto decorativo, con el objetivo de mejorar su apariencia, en otros casos se utiliza para darle una protección al metal, aumentando la resistencia a la corrosión. En el caso de la industria petrolera, siempre se construyen instalaciones para la extracción, recolección, separación, procesamiento, almacenamiento, medición y transporte de hidrocarburos. Es importante utilizar procesos de galvanización, tanto en el diseño, como para la construcción de la tubería y demás instalaciones metálicas, que les den la mayor vida útil antes de requerir mantenimiento (Figura 13).

Figura 13. Galvanización por inmersión caliente.

Este tipo de galvanización es altamente protector anticorrosivo y es muy recomendable para tuberías de aceros al carbono no aleados, aceros de baja aleación, aceros de fácil maquinado que contengan azufre.



Además de aplicarse películas metálicas sobre metales, también se puede aplicar para un número reducido de objetos no metálicos (Figura 14).

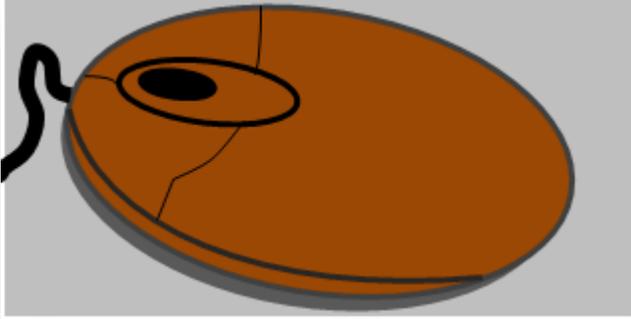


Figura 14. La imagen muestra un mouse que fue cubierto con una capa de cobre, lo cual reduce la propagación de gérmenes, debido a las propiedades bactericidas del cobre.

Un gran aprovechamiento de la galvanización es poder utilizar metales de menor costo, para cubrirlos con una o varias capas de otro metal, con el fin de mejorar su aspecto exterior o aumentar su resistencia al deterioro debido a los agentes que se encuentran en el medio que trabajan.

En general, el metal que forma la película se disuelve del ánodo del material sumergido en un electrolito que contenga iones de metal, los cuales se depositan sobre el metal que se desea recubrir, el cual es el cátodo.

7.4.3 Electrodeposición.

La electrodeposición se define como la producción o reproducción de artículos por depósito electrolítico. Este proceso se realiza en una celda electrolítica, donde los iones metálicos que se encuentran en el electrolito son depositados con el objetivo de formar una o varias capas, en el cátodo del metal con el que se trabaja.

Por medio de la electrólisis se pueden fabricar algunos elementos tales como aluminio, magnesio, sodio, cloro, hidrógeno y oxígeno por mencionar algunos. Tal es el caso en la fabricación de cobre, que se utiliza para la elaboración de materiales, con la característica de tener alta pureza.

El proceso consiste en tomar una parte de cobre con impurezas como ánodo y como cátodo se utilizara una lámina delgada de cobre puro. Durante el proceso, el Cu^{2+} producido por la oxidación que ocurre en el ánodo, se desplaza a través de una disolución formada de ácido sulfúrico y sulfato de cobre (II) hasta el cátodo, donde hay reducción del Cu^{2+} a $\text{Cu}_{(s)}$. El cátodo de cobre puro aumenta su tamaño mientras que el ánodo de cobre con impurezas se va reduciendo (Figura 15).

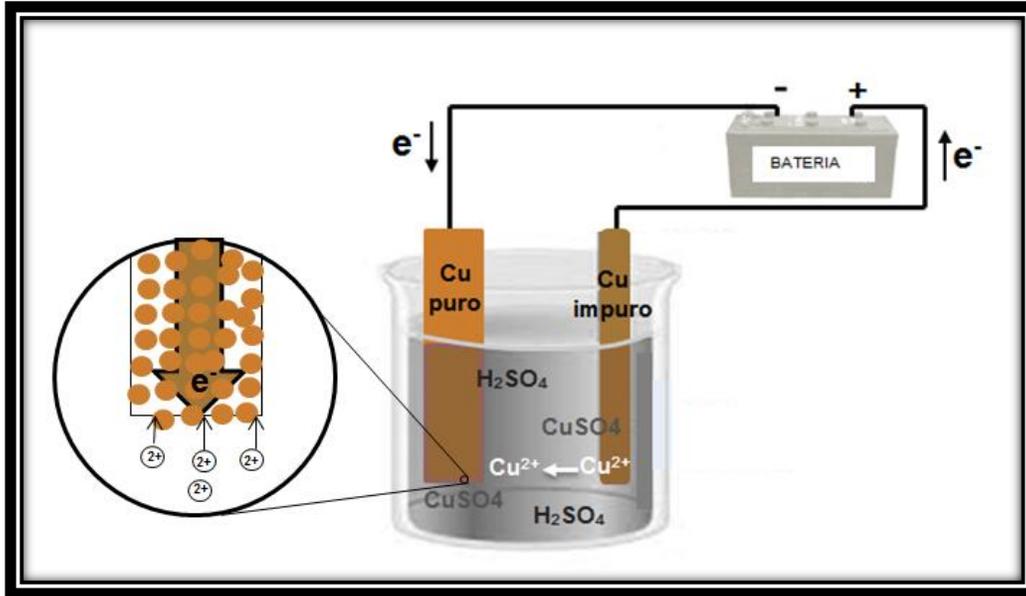


Figura 15. Celda electrolítica para producir cobre puro. En esta imagen se muestra como la lámina delgada de cobre puro, actúa como agente reductor, debido a que el Cu^{2+} cedido en el ánodo, ahora ha sido depositado en el cátodo.

La electrotipia es parte de la electrodeposición, consiste en la reproducción de composiciones tipográficas, de grabados y medallas, así como elaboración de tubos por depósito electrolítico. Se hace previamente un molde del objeto que desea reproducirse, generalmente éste debe ser de un metal blando, también se hace de cera.

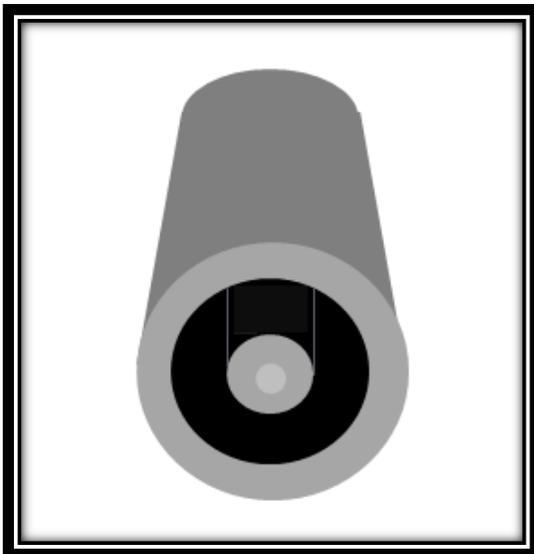
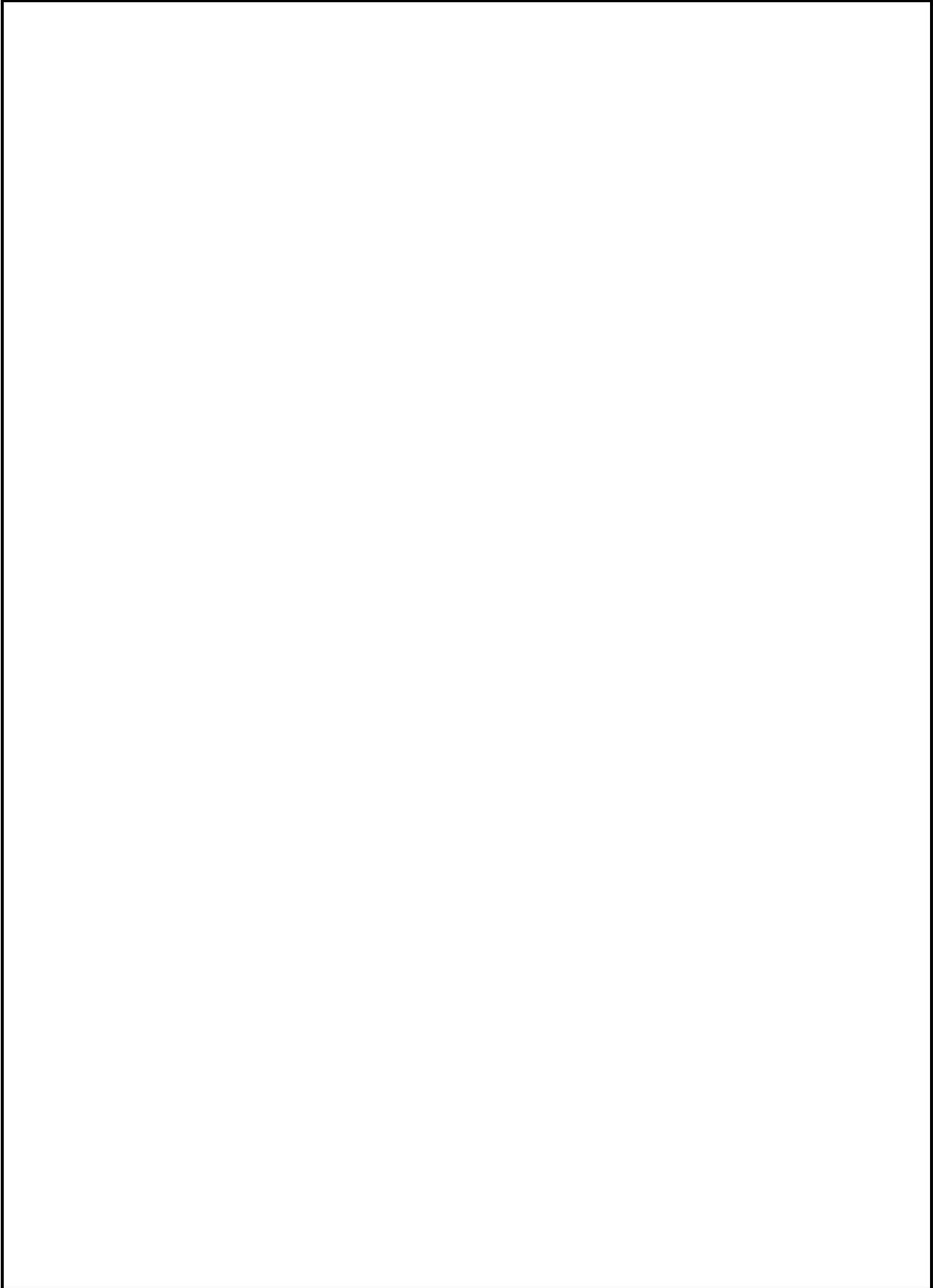


Figura 16. Molde de plomo grafitado para tubos por depósito electrolítico.

Para este caso el molde no es conductor, lo cual se soluciona aplicándole una capa de grafito, dándole conductibilidad para llevar a cabo el proceso electrolítico, algunas veces se utilizan moldes de plomo grafitados (Figura 16), sin embargo lo más frecuente es utilizar una solución de cromato diluido para producir cromato de plomo que permite la separación posterior. Una vez terminado el molde, se rellena de un metal de bajo punto de fusión como plomo y estaño, para dar rigidez y resistencia a la reproducción.





7.5 Corrosión. Inhibidores. Protección catódica.

7.5.1 Corrosión

La corrosión es un deterioro físico y cambio químico que padece un metal debido al ataque del oxígeno presente en su ambiente. Este proceso es destructivo para los productos metálicos y representa una gran pérdida económica, por lo que es importante tomar medidas de prevención y de control de la corrosión.

Es referido a los metales, porque son más susceptibles a este ataque, debido a que tienen electrones libres y establecen celdas electroquímicas dentro de su estructura. La principal razón de que los metales se corroen son el agua y la atmósfera, aunque también lo puede ser una disolución química e incluso un metal líquido.

Hoy en día se sabe que el lugar donde más ocurre la corrosión es la parte donde el metal es más activo y se encuentra en los puntos de tensión. Para el caso de una

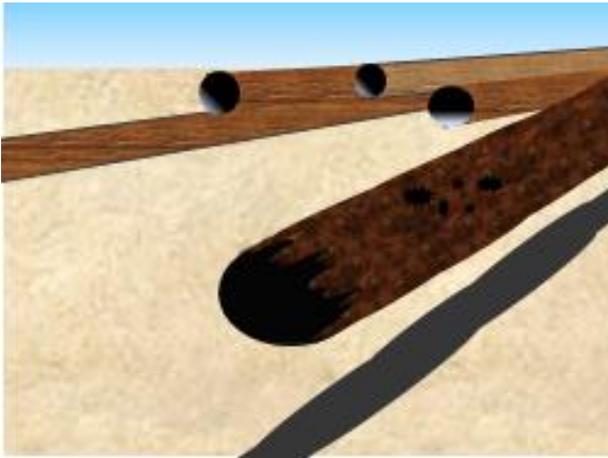


Figura 17. Corrosión de tubería

En la imagen se muestra el resultado en una tubería de acero que a través del tiempo sufre corrosión, debido al resultado del ambiente húmedo el que se trabaja.

tubería de acero, que en su mayoría está hecha de hierro, primero se corroen sus extremos. Es así que, en un objeto de acero, su punto de tensión actúa como ánodo, donde el hierro se oxida a hierro (II) y se forman huecos (Figura 17).

La velocidad de la reacción química en la cual ocurre la corrosión, depende de varios factores, principalmente la temperatura y la concentración de reactivos, además del esfuerzo mecánico y la erosión.

La corrosión uniforme de una superficie metálica expuesta a un ambiente corrosivo se puede medir de varias de formas. Un método consiste en medir la pérdida de masa, de un metal que ha estado expuesto a un ambiente determinado, que después de un tiempo se expresa a la velocidad de la corrosión como una pérdida de masa por área de superficie expuesta por unidad de tiempo.

En instalaciones para la industria petrolera ocurren diversos tipos de corrosión, se mencionan los más comunes:

- Corrosión por puntos: El tipo más común en metales como el acero, es debido al ataque durante un largo intervalo de tiempo, deteriorando grandes áreas en tuberías u otras partes metálicas.
- Corrosión uniforme: La superficie del metal es corroída en la misma proporción, reduciendo el espesor del metal en una cantidad uniforme.
- Corrosión de hidrógeno: Es la formación de moléculas de hidrógeno dentro del metal, existe agrietamiento provocado por el H₂S (ácido sulfhídrico) presente en la perforación y por los fluidos de terminación, en pozos petroleros. Estas sustancias provocarán que el metal esté debajo de su esfuerzo de fatiga.
- Corrosión por fatiga: El esfuerzo cíclico por la rotación de la tubería de perforación, reducirá su vida útil en campo.

Los medios corrosivos principales en capas de aceite son el oxígeno, el dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, contenidos dentro del fluido de perforación, lo que causará o acelerará el proceso de corrosión.

Oxígeno: Es el principal medio corrosivo. Esto ocurre cuando el oxígeno que está presente en el fluido de perforación, actúa como un medio iónico y se encuentra en contacto con el metal. Por medio de operaciones de superficie es como entra el oxígeno al fluido de perforación, como puede ser la renovación de sólidos por equipo mecánico, operaciones al mezclar agua, etc.

Dióxido de carbono: Este gas se mezcla con el fluido de perforación, formando un ion ácido, como consecuencia disminuye el pH del fluido y se incrementa la presencia de la corrosión.

Las sales alcalinas como lo son el NaOH y el KCl se hidratan para formar soluciones de alto pH inhibiendo la corrosión.

7.5.2 Inhibidores

La pasivación en cuanto a la corrosión se refiere, es la formación de una película superficial protectora en productos metálicos que son más reactivos, que inhibe las reacciones adicionales. Esto se refiere a la pérdida de su reactividad química debido a la implementación de una condición ambiental específica.

Algunos de los metales que presentan la pasividad son los aceros inoxidable, níquel, titanio, aluminio y así como muchas de sus aleaciones (figura 18). Por ejemplo el aluminio, un metal muy activo que fácilmente reacciona con el O_2 que está presente en el aire, debido a esta reacción se le forma una capa superficial de óxido de aluminio



Figura 18. Acero inoxidable

Debido al contenido de 10-12 % de contenido de cromo, éste inhibe la corrosión provocada por el ambiente, al reaccionar con el oxígeno y formar una película pasivadora en la superficie de la tubería.

(Al_2O_3) tan delgada, que es transparente. Esta sustancia es inerte al oxígeno, al agua y a casi todos los agentes corrosivos que se encuentran en el ambiente. Un objeto hecho de aluminio formara su propia capa protectora y no habrá necesidad de tratarlo para inhibir la corrosión.

Hay dos teorías principales sobre la película pasiva:

- 1 Teoría de la película de óxido
- 2 Teoría de la absorción

En lo que a la teoría de la película de óxido se refiere, existe una película pasiva, como barrera para la difusión de los productos metálicos de la reacción, que separan al metal de su ambiente, retardando la velocidad de la reacción.

En cuanto a la teoría de la absorción, los metales pasivados son cubiertos por películas de oxígeno que se absorben químicamente.

7.5.3 Protección catódica

Otra técnica para el control de la corrosión es la protección catódica, en la cual por medio de un ánodo de sacrificio, se suministran electrones en el metal que se desea proteger.

El agua y la tierra húmeda son los principales agentes de corrosión para instalaciones como barcos, plataformas, tanques de almacenamiento, tuberías y ductos. Debido a que en su mayoría éstos están hechos de hierro y acero. En estas situaciones es común encontrar la utilización del método de protección catódica, que consiste en la conexión de un trozo de magnesio, aluminio, cinc u otro metal activo al objeto a proteger, que puede ser de manera directa o por medio de un cable.

Durante el proceso de protección catódica el metal activo se oxida, disolviéndose lentamente, por otro lado el metal menos activo, adquiere electrones del agente reductor (metal activo). Para el caso del acero, éste actúa como cátodo y le ocurrirá una semirreacción de reducción. El acero estará protegido mientras quede metal activo, que realiza el rol de ánodo y al cual se le llama ánodo de sacrificio (figura 19).

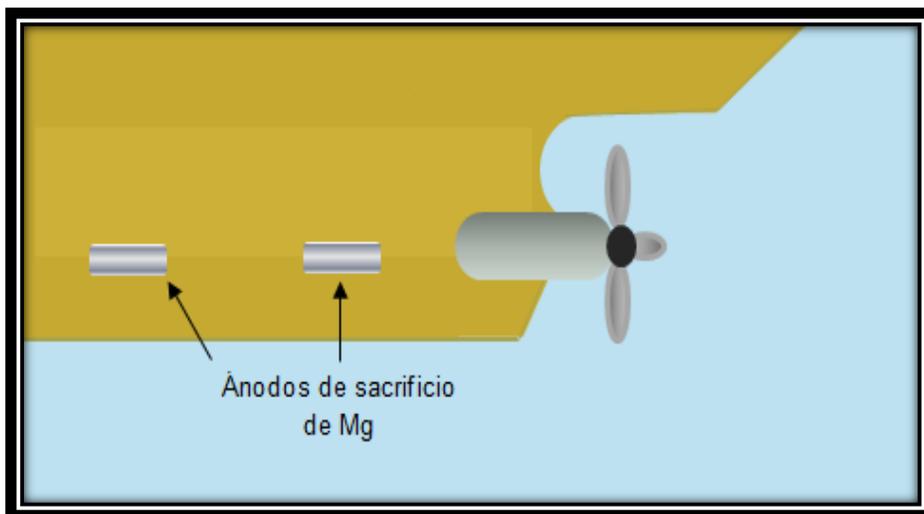


Figura No 19.
Ánodos de sacrificio para buque-tanque.

Las barras de magnesio proporcionan una protección catódica a la quilla del buque-tanque la cual está hecha de acero. Debido a que en el proceso electroquímico solo se consume el Mg, éste será ánodo de sacrificio.

El control de la corrosión es fundamental cuando se transportan fluidos de alto riesgo como petróleo y gas. Es necesario controlar la corrosión del acero de los ductos, tanto de la parte exterior que tiene contacto con la formación, como la parte interior que tiene

contacto con el agua y otros agentes corrosivos que fluyen a través del ducto. Existe una alta demanda para combatir la corrosión de acero de barcos y plataformas petroleras. Es por medio de protección catódica como se protege a las instalaciones y tuberías metálicas de la corrosión y donde se está creando una gran industria para prevenir y controlar este proceso electroquímico, ya que año con año esto provoca grandes pérdidas económicas.

PROBLEMA TIPO

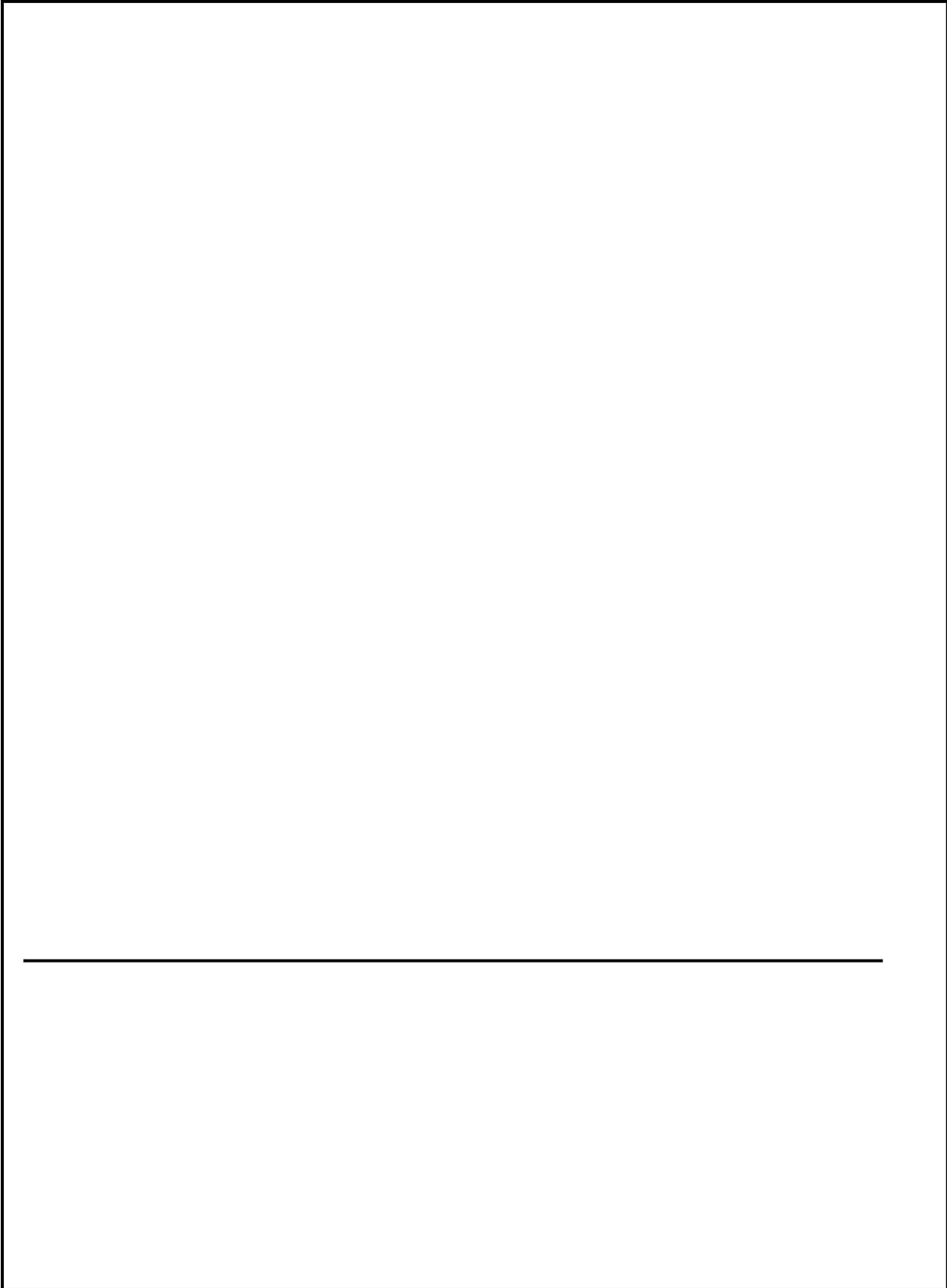
La empresa Petrolmex realizó un estudio, en el cual sus plataformas costa afuera, en casi un 50 % comienzan a tener problemas de corrosión. Las plataformas fueron hechas de hierro, en ese ambiente se toman condiciones estándar y dos compañías quieren participar en el control, para que no siga avanzando tal corrosión. La compañía de servicios 1, sugiere la colocación de barras de Zn para protección catódica, mientras que la compañía de servicios 2, sugiere barras de Mg. Se sabe que la reacción de reducción es $O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

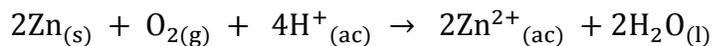
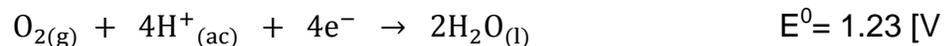
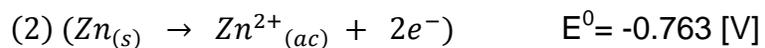
- A) Obtener las reacciones de oxidación, para cada uno de los metales.
- B) Determinar el potencial de celda que forma cada metal, con su ambiente.
- C) ¿Cuál de los metales tendría una reacción más eficiente, para evitar que siga avanzando la corrosión? ¿Por qué?

Estrategia:

En la tabla de serie de actividad, se puede observar la reacción del Mg y Zn de fase sólida a su fase acuoso como ion, de ahí se obtienen las oxidaciones.

Para el inciso B, ya se conocen las reacciones de oxidación y reducción para cada una de las celdas que forman los metales y se obtienen los potenciales estándar de las tablas, para finalmente conocer el potencial de celda del Mg y Zn.





$$E^{\circ}_{\text{celda}} = 1.23 \text{ [V]} - (-0.763) \text{ [V]} = 1.993 \text{ [V]}$$

C)

Después de obtener los potenciales de celda, se concluye que la mejor opción de metal para la protección catódica, es el magnesio. El Mg es un metal más activo químicamente, se obtiene un mayor voltaje en la celda y eso lo hace reaccionar más rápidamente, mientras que el Zn es menos activo, circularía los electrones más despacio y la reducción tardaría más.

Conclusiones y recomendaciones

La electroquímica es la ciencia que estudia la transformación de la energía obtenida por un cambio químico en energía eléctrica o que por medio de un suministro eléctrico se puede inducir una reacción química, procesos que están directamente relacionados con las Ciencias de la Tierra.

Conocer el principio de una pila voltaica es muy importante cuando se habla de corrosión, ya que el metal en el que ocurre este fenómeno es oxidado por el medio húmedo en el cual se encuentra, provocando una reacción de óxido-reducción espontánea, siendo la corrosión una de las principales pérdidas económicas en la industria petrolera.

En el área de minas y metalurgia se utiliza la electrólisis de manera importante, en procesos como la producción de metales en su estado puro, debido a su alta eficiencia de este proceso.

La elaboración del libro de “Química para Ciencias de la Tierra: fundamentos y aplicaciones” tendrá un contenido teórico-práctico que tiene el propósito de fortalecer la formación académica de los alumnos de las carreras de ingeniería en Ciencias de la Tierra.

La electroquímica tuvo sus inicios en el siglo XVIII, pero entre más avanzó en el conocimiento se descubrió que existe una relación muy importante con las Ciencias de la Tierra. Si se tiene el conocimiento de esta relación y se sigue haciendo investigación se lograrán mejores resultados en el proceso de enseñanza-aprendizaje de los estudiantes de Ciencias de la Tierra.

Se recomienda el uso del libro “Química para Ciencias de la Tierra: fundamentos y aplicaciones”, porque tiene un contenido teórico con ejercicios de aplicación y casos prácticos, que facilitará el estudio y comprensión de los temas relacionados a la Química de Ciencias de la Tierra, promoviendo el gusto y el interés de sus fundamentos, así como la aplicación en los casos prácticos, para que los estudiantes adquieran aprendizaje significativo y se incremente el índice de aprobación.

Además de recomendar a profesores y administrativos de la facultad de ingeniería a promover la realización de más materiales didácticos de este tipo, ya que se ayuda de manera significativa en las bases de la formación profesional de los estudiantes de las ingenierías de Ciencias de la Tierra.

Bibliografía:

Chang, R. (Ed.). (2010), Química (10^a Ed.). México: Mc Graw Hill.

Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D. & Bissonnette, C., (2011), Química General (10^a Ed.). Madrid: Pearson Educación.

Brown, T.L., LeMay Jr., H.E., Bursten, B.E., Murphy, Burdge, J.R., (2004), Química la ciencia central (9^a Ed.). México: Pearson Educación.

Fouler, R.J., (1994), Electricidad principios y aplicaciones (1^a Ed). Barcelona: Reverté.

Ander, P., Sonnessa, A.J., (1982), Principios de Química: introducción a los conocimientos básicos (12^a Ed). Limusa.

Hashemi, J., (2006), Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales (4^a Ed). México: McGraw-Hill.

Benítez, M.A., Garaicochea, F., Reyes, C., (1979), Apuntes de fluidos de perforación, Facultad de Ingeniería: UNAM.

Hein, M., Arena, S., (2016), Fundamentos de Química (14^a Ed). México: Cengage Learning.

Whitten, K.W., Davis, R.E., Peck, M.L., Stanley, G.G., (2015), Química (10^a Ed). México: Cengage Learning.

<http://www.glossary.oilfield.slb.com/es.aspx>

<http://www.conacytprensa.mx/index.php/tecnologia/materiales/5529-tecnologia-mexicana-en-el-control-y-prevencion-de-corrosion-de-acero-nota>

<http://masgau.com/2010/05/10/mouse-de-cobre-reduce-la-propagacion-de-germenes-patogenos/>

<http://www.inoxcenter.com.mx/productos/general/acero-inoxidable/>

<http://petroquimex.com/la-galvanizacion-por-inmersion-en-caliente-una-opcion-rentable>

ANEXO 1: Material didáctico para el tema “La electricidad y su relación con las reacciones de óxido-reducción, espontáneas y no espontáneas”



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**
FACULTAD DE INGENIERÍA
**MATERIAL DIDÁCTICO:
ELECTROQUÍMICA**
**LA ELECTRICIDAD Y LAS REACCIONES ÓXIDO- REDUCCIÓN
ESPONTÁNEAS Y NO ESPONTÁNEAS**

Elaboro: Wladimir Guevara González
Asesora: Dra. Ana Laura Pérez Martínez



**OBJETIVO DEL TEMA:
ELCTROQUÍMICA**

El alumno conocerá los principios de una celda electroquímica, para distinguir entre una celda voltaica o galvánica y una celda electrolítica, sabiendo si se trata de una reacción de óxido-reducción espontánea o no espontánea. Además de conocer la aplicación que existe de este tema con las ciencias de la tierra.



OBJETIVOS PARTICULARES



- ❖ El alumno conocerá la definición de electricidad y su principio, para comprender la relación que tiene con la química, en especial en la electroquímica.
- ❖ El alumno conocerá las reacciones químicas de óxido-reducción y sabrá identificar las semirreacciones de oxidación y reducción.
- ❖ El alumno conocerá el concepto de número de oxidación, así como su importancia para resolver ejercicios relacionados a las reacciones oxido-reducción.



La electricidad



La electricidad es un tipo de energía, por lo tanto se puede interpretar como la capacidad para realizar un trabajo y se define como el flujo de electrones impulsados por una diferencia de potencial, mediante un conductor que facilita este movimiento.



Electricidad, tomada de :
<http://si-Online.es/electricidad>



La electricidad estática

La electricidad estática se refiere a la acumulación en exceso de carga eléctrica debido a la mala conductividad en el medio, por lo que hasta que se pone en contacto con algún buen conductor ocurre la descarga.

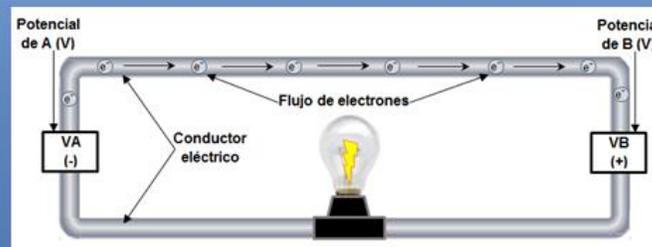


Rayos eléctricos, tomada de:
<https://sonar-con.net/que-significa-sonar-con-rayos/>



La corriente eléctrica

La corriente eléctrica se da con cargas eléctricas en movimiento, debido a que el circuito se cierra y tenemos energía de manera continua hasta que el interruptor se abra.





Reacciones óxido-reducción

Las reacciones de óxido-reducción son un tipo de reacciones químicas donde hay simultáneamente pérdida o ganancia de electrones de reactivos a productos.

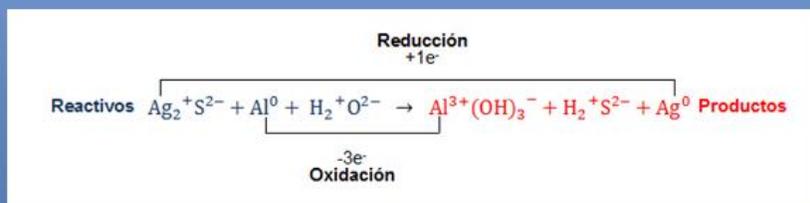


Tabla de números de oxidación de iones comunes

Números de oxidación de iones comunes			
Nombre del elemento	Símbolo químico	Ion más común	Número de oxidación
Hidrógeno	H	H ⁺	+1
Potasio	K	K ⁺	+1
Sodio	Na	Na ⁺	+1
Litio	Li	Li ⁺	+1
Plata	Ag	Ag ⁺	+1
Cobre(II)	Cu	Cu ²⁺	+2
Calcio	Ca	Ca ²⁺	+2
Bario	Ba	Ba ²⁺	+2
Hierro(II)	Fe	Fe ²⁺	+2
Magnesio	Mg	Mg ²⁺	+2
Cinc	Zn	Zn ²⁺	+2
Aluminio	Al	Al ³⁺	+3
Hierro(III)	Fe	Fe ³⁺	+3
Fósforo	P	P ³⁻	-3
Sulfuro	S	S ²⁻	-2
Oxígeno	O	O ²⁻	-2
Cloruro	Cl	Cl ⁻	-1
Bromuro	Br	Br ⁻	-1
Fluoruro	F	F ⁻	-1
Yoduro	I	I ⁻	-1

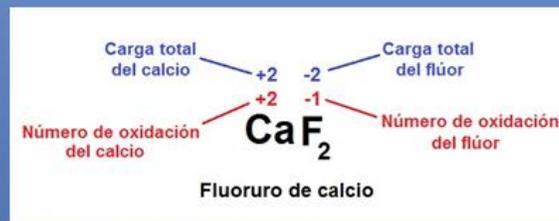
(Modificada de WHITTEN, Kenneth, 2015)



Número de oxidación en un compuesto



En el caso donde se tiene un compuesto, cada elemento tendrá un número de oxidación con diferente signo, sin embargo todo el compuesto tiene que estar eléctricamente neutro. De tal manera que una vez conocido el número de oxidación para el ion más común, el número de oxidación del otro ion que está presente en el compuesto se puede obtener del siguiente ejercicio.



Número de oxidación de un compuesto, tomada de:
<http://andresfilipeguezaranuacpm.blogspot.mx/2014/04/numero-de-oxidacion.html>



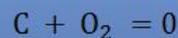
Número de oxidación en un compuesto



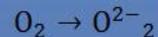
Determinar el número de oxidación del carbono en el dióxido de carbono (CO₂)

Solución

1. Se utiliza la siguiente ecuación, se asume que el compuesto CO₂ es eléctricamente neutro.



2. Se escribe el número de oxidación del ion de oxígeno, que es el ion común según la tabla de números de oxidación.





Número de oxidación en un compuesto



3. Se hace la multiplicación del número de oxidación y número de iones, debido a que el 2 en la forma química de CO_2 , indica que existen 2 iones de O, por cada uno de C.

$$\text{O}_2 = (-2)(2) = -4$$

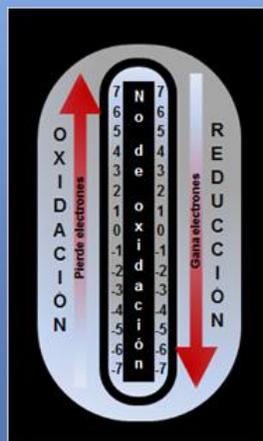
4. Se sustituye -4, en la ecuación del punto 1 y se despeja la variable del carbono

$$\text{C} + (-4) = 0 \rightarrow \text{C} = +4$$

Por lo tanto el número de oxidación del C es +4, en el CO_2 .



Oxidación y Reducción



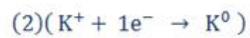
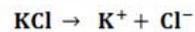
Simultaneidad de oxidación y reducción.

En una reacción química nunca se tendrá una oxidación de una especie química, sin que ocurra la reducción en la otra especie, ya que estos dos fenómenos ocurren simultáneamente, con la existencia de una ocurrirá la otra.



Oxidación y Reducción

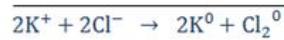
La sustancia que provoca que la otra sustancia se oxide es el agente oxidante, esto se debe a que éste agente toma los electrones y se reduce. El agente reductor o simplemente reductor es la sustancia que tiende a perder electrones y por consiguiente se oxida.



Reducción (el K^+ debe ganar e^- para ser neutro)
Agente oxidante



Oxidación (el Cl^- debe perder e^- para ser neutro)
Agente reductor



Reacción global

ANEXO 2: Material didáctico para el tema “Potencial estándar de reducción. Serie de actividad”



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA
MATERIAL DIDÁCTICO:
ELECTROQUÍMICA

POTENCIAL ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN. SERIE DE ACTIVIDAD.

Elaboro: Wladimir Guevara González
Asesora: Dra. Ana Laura Pérez Martínez



OBJETIVOS
PARTICULARES

- ❖ El alumno conocerá la fórmula para calcular el potencial estándar de una celda, en relación a las semiceldas de oxidación y reducción.
- ❖ El alumno podrá calcular potenciales de electrodos estándar de reducción.
- ❖ El alumno conocerá el significado de la serie de actividad, así como la gran importancia que tiene para los casos prácticos o de aplicación de la electroquímica en las ciencias de la tierra.



Potencial estándar de electrodo (E^0)



Voltímetro, tomada de:
<http://www.microelectronicash.com/index.php?secc=home>

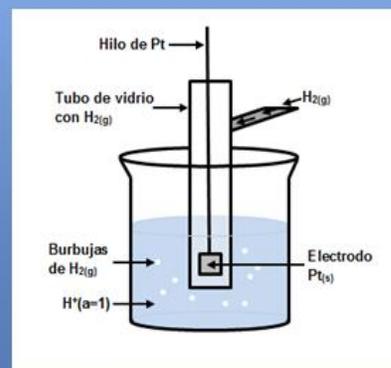
El potencial estándar de electrodo (E^0), mide la tendencia que tiene un electrodo a generar un proceso de reducción, se le llama potencial estándar de reducción.

Por convención internacional, los potenciales estándar de electrodo se toman como semirreacciones de reducción, las cuales indican la tendencia de los electrodos a comportarse como cátodos frente al electrodo estándar de hidrógeno (EEH).



Electrodo estándar de Hidrógeno (EEH)

El EEH tiene un equilibrio entre iones H_3O^+ de una disolución con actividad unidad y moléculas de H_2 en fase gaseosa a 1[bar] de presión, equilibrio establecido sobre la superficie de un metal inerte como el platino. La reacción en equilibrio produce un potencial en la superficie del platino, pero a éste potencial se le da el valor de cero



Electrodo estándar de Hidrógeno (EEH).



Obtención del (E^0) de un electrodo estándar

Para determinar el valor de E^0 para algún electrodo estándar, éste es comparado con el electrodo estándar de hidrógeno (EEH). De manera que en esta comparación el EEH siempre será el ánodo y el electrodo a comparar será el cátodo.

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{cátodo})} - E^0_{(\text{ánodo})}$$

Sustituyendo el EEH.

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{electrodo a comparar})} - E^0_{(\text{EEH})}$$

Finalmente, si $E^0_{(\text{EEH})} = 0$, se tiene:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{(\text{electrodo a comparar})} - 0$$



Tabla de potenciales estándar de reducción

Elemento	Semireacción de reducción	Potencial estándar de reducción [V]
Li	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.045
K	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.925
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.870
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.370
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.660
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
Cr	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	-0.740
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.440
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.403
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.250
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.140
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126
H ₂	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.337
I ₂	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.535
Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.789
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.799
Br ₂	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.080
Cl ₂	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.360
Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.500
F ₂	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.870

Potenciales estándar de reducción



Serie de actividad

También conocida como serie electromotriz o serie electroquímica, es una lista que de acuerdo a su actividad química que presenta cada uno, están colocados de mayor a menor, de arriba hacia abajo respectivamente. El elemento con mayor tendencia a oxidarse aparece primero en la parte superior de la lista

↑ Facilidad para perder electrones	K	→ K ⁺ + e ⁻	E L E C T R O M O T R I Z S E R I E
	Ba	→ Ba ²⁺ + 2e ⁻	
	Ca	→ Ca ²⁺ + 2e ⁻	
	Na	→ Na ⁺ + e ⁻	
	Mg	→ Mg ²⁺ + 2e ⁻	
	Al	→ Al ³⁺ + 3e ⁻	
	Zn	→ Zn ²⁺ + 2e ⁻	
	Cr	→ Cr ³⁺ + 3e ⁻	
	Fe	→ Fe ²⁺ + 2e ⁻	
	Ni	→ Ni ²⁺ + 2e ⁻	
	Sn	→ Sn ²⁺ + 2e ⁻	
	Pb	→ Pb ²⁺ + 2e ⁻	
	H ₂	→ 2H ⁺ + e ⁻	
	Cu	→ Cu ²⁺ + 2e ⁻	
	As	→ As ³⁺ + 3e ⁻	
	Ag	→ Ag ⁺ + e ⁻	
Hg	→ Hg ²⁺ + 2e ⁻		
Au	→ Au ³⁺ + 3e ⁻		

Serie de actividad (Modificada de HEIN, Morris, 2016)



Balance de ecuaciones por cambio en el número de oxidación

El balance de ecuaciones químicas por el método del cambio de número de oxidación, considera que los reactivos, como en los productos, se tendrá el mismo número de especies químicas y cargas.

Ejemplo reacción balanceada





Balance de ecuaciones por cambio en el número de oxidación



De forma general se puede resumir el proceso para el balanceo por cambio de número de oxidación en los siguientes pasos.

Paso 1: Para la reacción se identifican los números de oxidación de cada especie presente.

Paso 2: Según el cambio del número de oxidación, identificar cual especie química, se lleva a cabo la oxidación y cual la reducción. Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción.



Balance de ecuaciones por cambio en el número de oxidación



Paso 3: Ajustar ambas semirreacciones para que cada una de ellas involucre el mismo número de electrones.

Paso 4: Colocar los coeficientes estequiométricos encontrados en las semirreacciones en la reacción global y ajustar el total de las cargas en los reactivos y en los productos.

Paso 5: Si en la reacción global se localiza algún componente sin balancear, se debe de ajustar.



Balance de ecuaciones por cambio en el número de oxidación

Ejemplo:

Balancear la siguiente ecuación química por el método de cambio de número de oxidación.

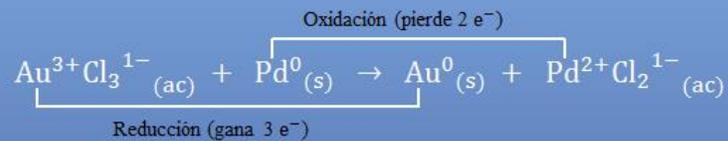


Paso 1: Identificar números de oxidación

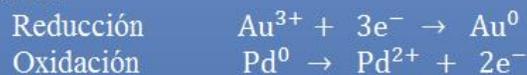


Balance de ecuaciones por cambio en el número de oxidación

Paso 2: Obtener las semirreacciones de reducción y oxidación



Semirreacciones.



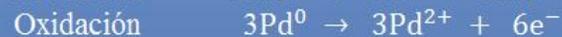


Balance de ecuaciones por cambio en el número de oxidación

Paso 3: Es necesario que el número de e⁻ que se producen en la oxidación sean los mismos que se consumen.



Se ajustan las semirreacciones:



Paso 4: Los coeficientes encontrados en las semirreacciones se colocan en la reacción global según la especie química.

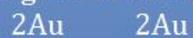


Balance de ecuaciones por cambio en el número de oxidación

Paso 5: Se verifica que cada especie química se encuentre el mismo número de veces en el lado de los reactivos que en lado de los productos.



Reacción global balanceada



ANEXO 3: Material didáctico para el tema “Pilas voltaicas. Reacción iónica total. Potencial de pila. Diagrama de pila”



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

MATERIAL DIDÁCTICO:
ELECTROQUÍMICA

PILAS VOLTAICAS. REACCIÓN IÓNICA TOTAL.
POTENCIAL DE PILA. DIAGRAMA DE PILA.

Elaboro: Wladimir Guevara González
Asesora: Dra. Ana Laura Pérez Martínez

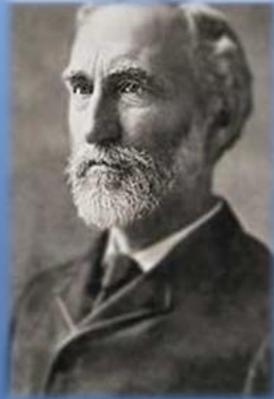


OBJETIVOS
PARTICULARES

- ❖ El alumno conocerá el principio de las celdas electroquímicas, por medio de la definición y las características de la pila voltaica.
- ❖ El alumno aprenderá a calcular el potencial de una celda en condiciones no estándar por medio de la ecuación de Nernst.
- ❖ El alumno conocerá la reacción iónica total, además de representarla por medio de un “diagrama de pila” como lo utiliza la IUPAC.
- ❖ El alumno podrá solucionar ejercicios de aplicación de pilas voltaicas en las ciencias de la tierra.



Energía libre de Gibbs



Josiah Willard Gibbs, tomada de:
<http://www.buscabiografias.com/biografia/verDetalle/6500/Josiah%20Willard%20Gibbs>

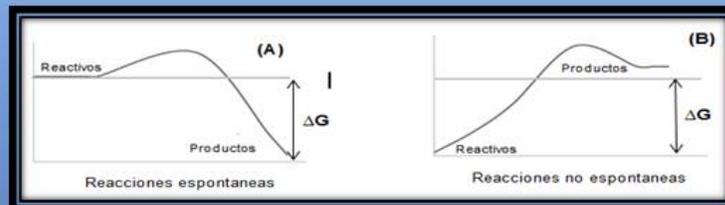
Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

Físico Estadounidense. Catedrático de la Universidad de Yale, uno de los fundadores de la termodinámica, que no tuvo el reconocimiento durante su carrera, debido a su publicación en revistas de poca difusión.

La espontaneidad de una reacción química, de forma general, se debe a un aspecto termodinámico, en concreto a la energía libre de Gibbs entre reactivos y productos



Energía libre de Gibbs



Un proceso espontáneo, en termodinámica, es la evolución de un sistema en el cual se libera energía libre hasta alcanzar un estado energético más estable. (A) Diferencia de energía libre de Gibbs negativa, proceso espontáneo, la reacción se produce. (B) Diferencia de energía libre de Gibbs positiva, proceso no espontáneo, la reacción no se produce.



Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs (G) es una propiedad de estado cuyo cambio para un proceso indica si éste es espontáneo o no, además si la energía es disponible para hacer el trabajo.

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

Cuando se tienen presión y temperatura constantes, se tiene que:

$\Delta G < 0$ proceso espontáneo

$\Delta G > 0$ proceso no espontáneo

$\Delta G = 0$ proceso en equilibrio, no hay cambio



Pila voltaica

Alessandro Volta (1745-1827)

Físico Italiano, desarrolló la pila eléctrica en 1800 y desde 1881 la unidad de la fuerza electromotriz lleva el nombre de voltio en su honor.

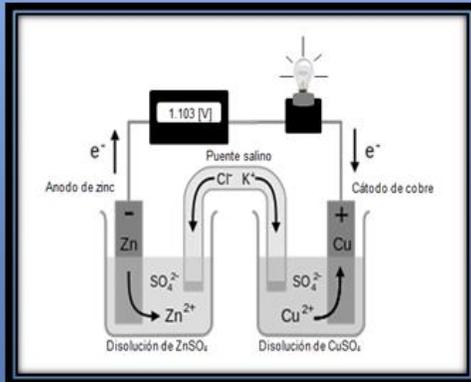
Las pilas voltaicas usan la energía obtenida de una reacción química espontánea, para estos procesos se entiende de igual forma cuando se habla de pila voltaica y de celda voltaica.



Alessandro Volta, tomada de:
https://es.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta



Pila voltaica

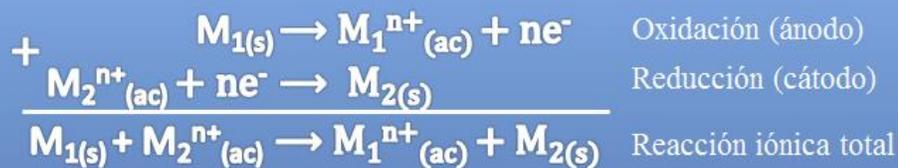


Pila voltaica

La pila voltaica está compuesta por dos semiceldas, la de la izquierda se establece como el ánodo (oxidación) y la de la derecha se establece como el cátodo (reducción), contienen una disolución distinta y electrodos de diferentes metales. Las semiceldas están en contacto a través de un puente salino, conectadas a un voltímetro por medio de un material conductor como se observa en la figura.



Reacción iónica total



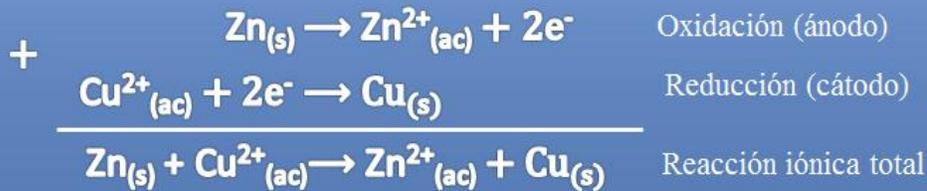
M_1 = elemento que es agente reductor
 M_2 = elemento que es agente oxidante
 n = número de electrones móviles



Reacción iónica total

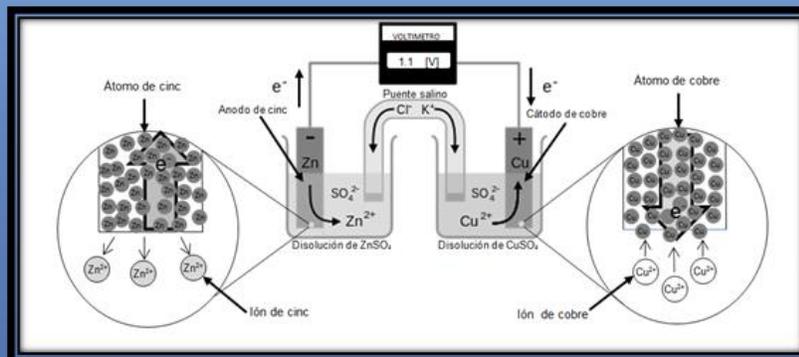
De forma general la suma de la semirreacciones de reducción y oxidación, nos dará la reacción iónica total o también conocida como reacción global.

Ejemplo: Pila voltaica de **Cinc(Zn)** y **Cobre(Cu)**.



Reacción iónica total

En la izquierda en el ánodo se oxidan los átomos de la barra de Zn, debido a que están cediendo electrones a través del conductor externo, pasando de átomos de Zn a iones de Zn^{2+} . Simultáneamente los iones de Cu^{2+} al tomar los electrones que circulan a través del conductor externo, se depositan como átomos de Cu, en la barra de Cu metálico.

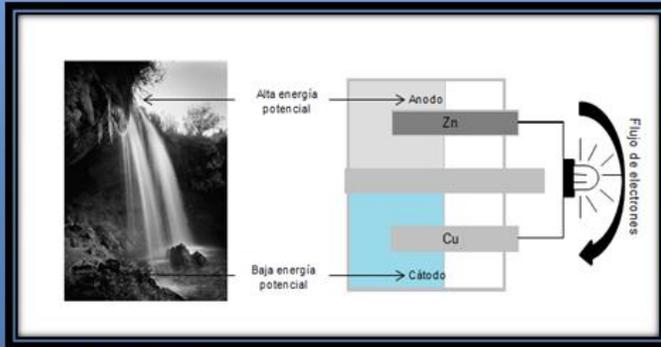


Celda voltaica de Cinc y Cobre.



Potencial de pila

La diferencia de potencial proporciona la fuerza motriz para mover los electrones a través del circuito externo de una celda. En una pila existe mayor potencial en el ánodo que en el cátodo y los electrones fluyen espontáneamente del ánodo al cátodo.



Diferencia de energía potencial.

Por analogía se puede comparar con el flujo de agua de una cascada, a mayor altura, el agua tendrá mayor energía potencial concentrada.



Potencial de pila

Elemento	Semirreacción de reducción	Potencial estándar de reducción [V]
Li	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.045
K	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.925
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.870
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.370
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.660
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.740
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.440
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.403
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.250
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.140
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126
H ₂	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.337
I ₂	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.535
Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.789
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.799
Br ₂	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.060
Cl ₂	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.360
Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.500
F ₂	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.870

Mejor agente oxidante

Mejor agente reductor

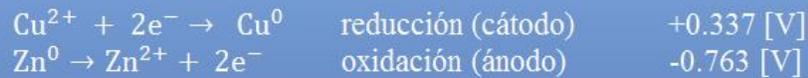
Para el caso del potencial de la pila esta diferencia está en proporción de que un electrodo sea un agente reductor y el otro un agente oxidante, para obtener una diferencia de potencial, que puede sea productiva.

Para obtener pilas con mayor E^0_{celda} es necesario utilizar electrodos que tengan E^0 diferentes, es decir que se encuentren en los extremos de la tabla de potencial estándar, como es el caso del Li y el F



Potencial de pila

Para el caso particular de la pila de Zinc(Zn) y Cobre(Cu) se obtiene el potencial para cada semicelda, para la oxidación y la reducción.



Para determinar el potencial de la pila o FEM se debe de aplicar la siguiente formula.

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{(cátodo)}} - E^0_{\text{(ánodo)}}$$

Sustituyendo:

$$E^0_{\text{celda}} = 0.337[\text{V}] - (-0.763[\text{V}]) = 1.103 \text{ [V]}$$



Ecuación de Nernst

El cambio de energía libre de Gibbs, ΔG , tiene una relación con el cambio de energía libre estándar, ΔG^0 , cuando se desea determinarlo a condiciones no estándar.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Donde

R= constante de los gases ideales

T= temperatura absoluta

Q= es el cociente de reacción (visto en el capítulo de equilibrio químico)

En el equilibrio $Q = K_c$, donde K es la constante de equilibrio.



Ecuación de Nernst



Una pila la podemos ver como un sistema termodinámico que realiza un trabajo eléctrico (W).

$$W = q V = q E_{\text{celda}}$$

La carga (q) se puede expresar como los n moles de cargas , multiplicado por un Faraday (F), que es la carga que contiene un mol de electrones.

$$q = n F$$

Sustituyendo esta ecuación en la anterior, queda la siguiente ecuación:

$$W = n F E_{\text{celda}}$$



Ecuación de Nernst



La energía libre de Gibbs es negativa si el sistema aporta dicha energía, en la pila se espera que el ΔG sea negativo y se escribe:

$$-\Delta G = n F E_{\text{celda}} \quad \text{ó a condiciones estandar} \quad \Delta G^0 = n F E^0_{\text{celda}}$$

Y se sustituye esta ecuación, en la ecuación de energía libre.

$$-n F E_{\text{celda}} = -n F E^0_{\text{celda}} + R T \ln Q$$

Despejando E de esta ecuación se obtiene la ecuación de Nernst :

$$E_{\text{celda}} = E^0_{\text{celda}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



Ecuación de Nernst



Se acostumbra a tener la ecuación en términos de logaritmos comunes (base 10).

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q$$

Y a 298 [K] ó 25[°C], se tiene que:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0.0592 \text{ [V]}}{n} \log Q$$

E_{celda} = potencial en condiciones diferentes de las estándar

E°_{celda} = potencial estándar

R = constante universal de los gases ideales, 8.314 [J/mol k]

T = Temperatura absoluta en K

n = moles de electrones que se transfieren en la reacción o semirreacción.

F = Faraday, 96485 [C]

Q = cociente de reacción $\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$



Ecuación de Nernst



Determinar el potencial de celda, en condiciones no estándar. Si la concentración para Cu^{2+} es 5.0 [M] y Zn^{2+} es de 0.050 [M], y la reacción global está dada por:



Se recuerda que se transfieren dos electrones del Zn al Cu^{2+} , por lo que $n=2$, la fem estándar (E°_{celda}) es de +1.10 [V] y para este caso se usará una temperatura de 25 [°C] (298 [K]).

Sustituyendo los valores ya conocidos en la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{celda}} = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



Ecuación de Nernst



En este caso si $[\text{Cu}^{2+}]$ es 5.0 [M] y $[\text{Zn}^{2+}]$ es de 0.050 [M]

$$E_{\text{celda}} = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[0.050]}{[5.0]}$$

Finalmente se obtiene el siguiente resultado

$$E_{\text{celda}} = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} (-2.00) = 1.16 \text{ [V]}$$



Diagrama de pila



Un diagrama de la pila muestra los componentes de una celda electroquímica de modo simbólico. Según el convenio de IUPAC, la pila se representa en un diagrama de la siguiente manera:

1. El ánodo estará situado de lado izquierdo del diagrama.
2. El cátodo estará situado de lado derecho del diagrama.
3. Con una línea vertical ($|$), se representa el límite entre dos fases que podrían ser un electrodo metálico y una disolución. Por lo que las especies solubles se colocan en la región media del diagrama.



Diagrama de pila



4. Con doble línea vertical ($||$), se representa la unión entre los compartimentos de 2 semiceldas, generalmente este siempre es un puente salino.

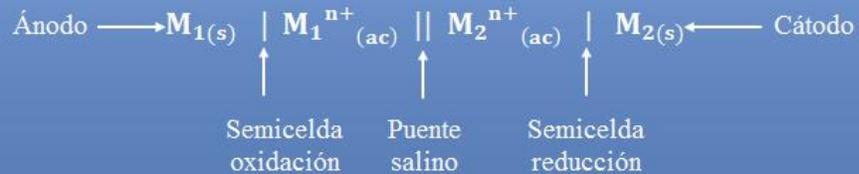
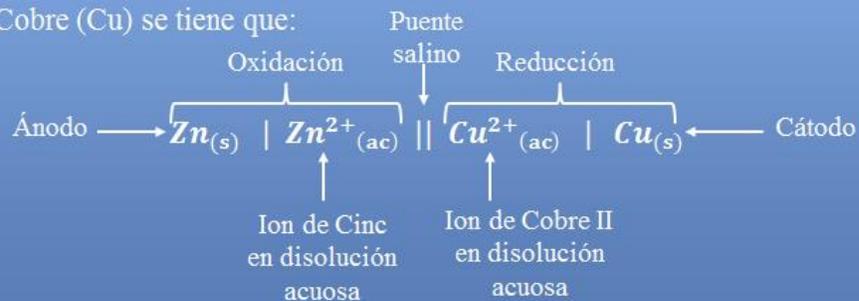


Diagrama de pila



El diagrama de la pila para el caso de la pila de Daniell, Cinc (Zn) y Cobre (Cu) se tiene que:





Problema tipo

En el campo Akal se produce crudo con alto contenido de ácido sulfhídrico (H_2S), aquí la mayoría de pozos productores trabajan por el espacio anular, existe preocupación de una probable presencia de corrosión y posteriormente una invasión de la formación al pozo. Esto ocurre porque la T.R. está hecha de hierro (Fe) y debido a que son pozos poco profundos, las condiciones se consideran estándar.

Espacio anular: es el espacio que rodea a la tubería de producción y ésta a su vez se encuentra dentro de la tubería de revestimiento, dicho de otra manera, es el espacio que existe entre la tubería de producción y la tubería de revestimiento.

Invasión de la formación: esto ocurre debido a puntos débiles en la T.R., como puede ser tensión o la misma corrosión, provocando posteriormente su colapso, debido a gradientes de presión altos en la formación.

TR (tubería de revestimiento): tubería cementada en su lugar, durante el proceso de construcción del pozo, para darle estabilidad.



Problema tipo

- A) Escribe la reacción de la celda voltaica, provocada por la presencia del H_2S en el espacio anular.
B) Determina si el Aluminio (Al) sería mejor que el Hierro (Fe), para combatir el deterioro de la T.R. debido a la presencia del H_2S , que se produce conjunto al crudo.

Estrategia:

Se analiza que función tiene el H_2S en el medio, se sabe que es un gas que se produce en conjunto del crudo, que a su vez tiene contacto con el agua de formación y esta reacción forma un medio ácido, que facilitará la reacción electroquímica entre el Fe y el O_2 presente en el medio.



Posteriormente por la presencia de agua el SO_2 , pasara a SO_3 y después a H_2SO_4 , que formara el medio ácido.

Primero se escribe la reacción donde el Fe se oxida y sus electrones cedidos reducen el oxígeno a agua en el cátodo, que a su vez es otra región de la misma superficie de la tubería. Por último vamos a la serie de actividad y se puede comparar con el aluminio, para verificar que esté en algún lugar posterior al del Fe, es decir que sea más activo químicamente y además retarde esta reacción.

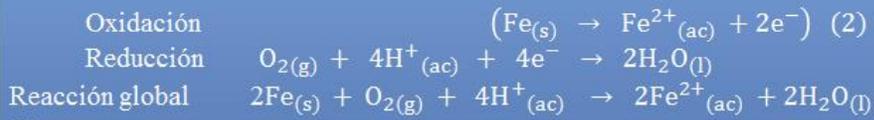


Problema tipo

Solución:

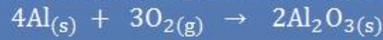
A)

Se determina tanto la reacción de oxidación, como reducción. Además recordar que se producen el mismo número de e^- en la oxidación, que los que se consumen en reducción.



B)

El metal posterior a la serie de actividad es el Cr, se debe tomar un metal que sea más activo químicamente. Para esta situación una buena elección es el Al ya que en contacto con el O_2 , éste reacciona formando Al_2O_3 que sirve como una capa inhibidora, para combatir el deterioro de la T.R.



ANEXO 4: Material didáctico para el tema “Celdas electrolíticas: Leyes de Faraday. Galvanización. Electrodeposición”



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

MATERIAL DIDÁCTICO:
ELECTROQUÍMICA

CELDA ELECTROLÍTICA: LEYES DE FARADAY.
GALVANIZACIÓN, ELECTRODEPOSICIÓN.

Elaboro: Wladimir Guevara González
Asesora: Dra. Ana Laura Pérez Martínez



OBJETIVOS
PARTICULARES

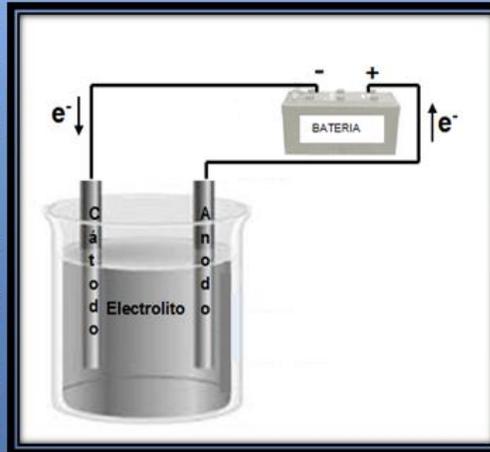
- ❖ El alumno conocerá la definición y características de una celda electrolítica, además de su aplicación en las ingenierías de ciencias de la tierra.
- ❖ El alumno conocerá la importancia de los estudios de Michael Faraday en el campo de la electroquímica, y el contenido de sus 2 leyes.
- ❖ El alumno comprenderá la aplicación de electrólisis en la galvanización y la electrodeposición.
- ❖ El alumno podrá solucionar ejercicios de aplicación de la electrólisis en las ciencias de la tierra.



Electrólisis

Se conoce como electrólisis aquel proceso donde se utiliza una fuente externa para que proporcione energía eléctrica y así inducir una reacción química no espontánea mediante una celda electrolítica.

Una celda electrolítica se compone de un recipiente donde se encuentra el electrolito, con electrodos sumergidos en él y conectados a una fuente de corriente directa. El electrolito es una disolución que en su composición contiene iones libres, esto permite que sea un conductor eléctrico.



Celda electrolítica.

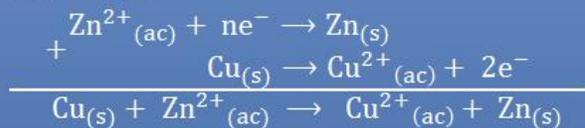


Electrólisis

En el análisis de los dos tipos de celdas electroquímicas, para el caso de una que contenga electrodos de zinc y cobre respectivamente. Cuando funciona espontáneamente, los electrones fluyen del zinc al cobre, es decir de ánodo al cátodo.



Si esta misma celda se conecta a una fuente de electricidad externa con un voltaje superior a 1.10 [V]. Esta conexión forzará a los electrones a entrar en el electrodo de zinc, ahora cátodo y a salir del electrodo de cobre, ahora ánodo.





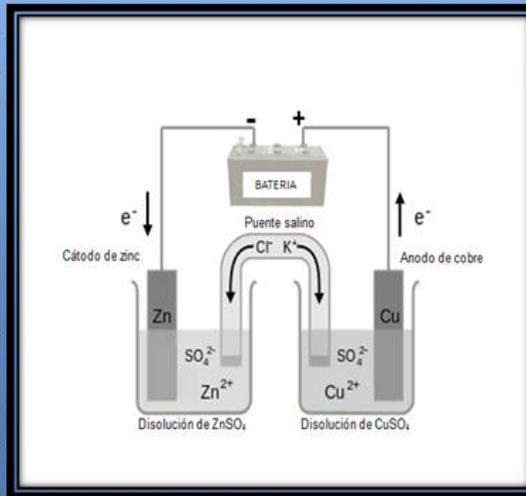
Electrólisis



Para este caso la reacción de la celda es a la inversa de la reacción espontánea y el E^0_{cel} es negativo.

$$\begin{aligned} E^0_{\text{cel}} &= E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \\ &= -0.763 \text{ [V]} - 0.340 \text{ [V]} \\ &= -1.103 \end{aligned}$$

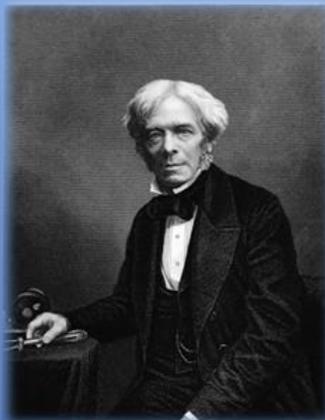
Por lo tanto, si se tiene una celda voltaica e invertimos el sentido del flujo de electrones se transforma en una celda electrolítica, como se muestra en la figura.



Celda electrolítica de Cobre (Cu) y Zinc (Zn).



Michael Faraday



Michael Faraday, tomada de: <http://faradayclubaward.org/michael-faraday/>

Físico y químico inglés, considerado el científico experimental más importante del siglo XIX.

Faraday descubrió que en algunas sustancias diluidas con agua conducían la energía eléctrica y notó que algunos compuestos se descomponen en sus elementos cuando ésta energía pasa a través de ellos. Los átomos de algunos elementos son atraídos al electrodo positivo y los demás hacia el electrodo negativo. De esta manera llegó a la conclusión de que estos átomos estaban eléctricamente cargados y los llamó iones.



Primera ley de Faraday



La cantidad de sustancia que experimenta oxidación o reducción en cada electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad (Q) que pasa a través de una celda, donde Q es el producto de la corriente (I) y el tiempo (t).

$$Q = I t$$

El Faraday es la cantidad de carga que corresponde a la ganancia o pérdida de 6.022×10^{23} electrones o un mol de electrones.

$$1 [F] = 6.022 \times 10^{23} e^- = 96485 [C]$$



Segunda ley de Faraday



El paso de una determinada cantidad de electricidad, produce dos sustancias diferentes con cantidades en función del número de electrones que se ganan o pierden con respecto al elemento en estado elemental.

$$n_i = \frac{Q}{n_{e^-} F} = \frac{I t}{n_{e^-} F}$$

Donde:

n_i = moles de la sustancia i [mol]

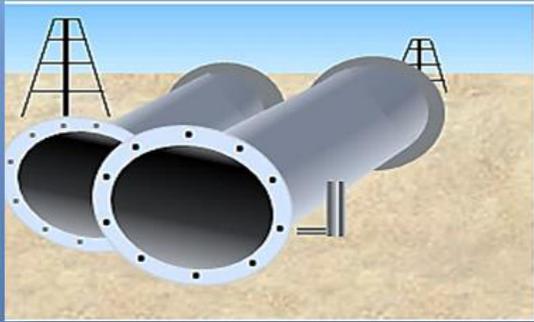
Q = carga correspondiente a la cantidad de electricidad que pasa por la celda [C]

n_{e^-} = número de electrones ganados o perdidos por la sustancia

F = carga generada por un mol de e^- = 96485 [C]



Galvanización



Galvanización por inmersión caliente.

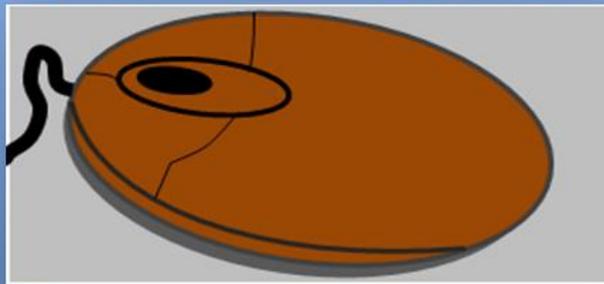
La galvanización es una aplicación de la electrólisis, que se refiere a la producción de una película de un metal sobre otro de menor actividad química.

En el caso de la industria petrolera, siempre se construyen instalaciones desde la extracción, hasta el transporte de hidrocarburos. Es importante utilizar procesos de galvanización, tanto en el diseño como para la construcción de la tubería y demás instalaciones metálicas, que les den la mayor vida útil antes de requerir mantenimiento



Galvanización

Además de aplicarse películas metálicas sobre metales, también se puede aplicar para un número reducido de objetos no metálicos.



La imagen muestra un mouse que fue cubierto con una capa de cobre, lo cual reduce la propagación de gérmenes, debido a las propiedades bactericidas del cobre.



Electrodeposición



La electrodeposición se define como la producción o reproducción de artículos por depósito electrolítico. Este proceso se realiza en una celda electrolítica, donde los iones metálicos que se encuentran en el electrolito son depositados con el objetivo de formar una o varias capas, en el cátodo del metal con el que se trabaja.

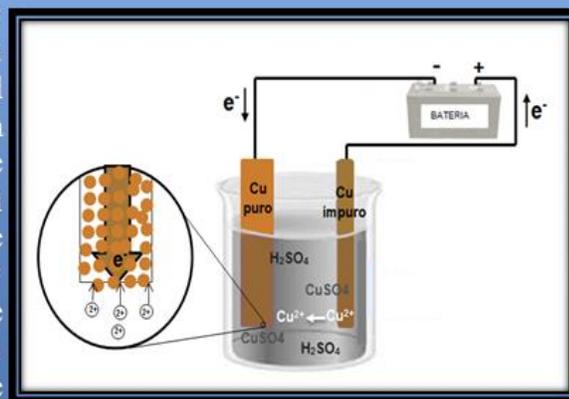
Por medio de la electrólisis se pueden fabricar algunos elementos tales como aluminio, magnesio, sodio, cloro, hidrógeno y oxígeno por mencionar algunos. Tal es el caso en la fabricación de cobre, que se utiliza para la elaboración de materiales, con la característica de tener alta pureza.



Electrodeposición



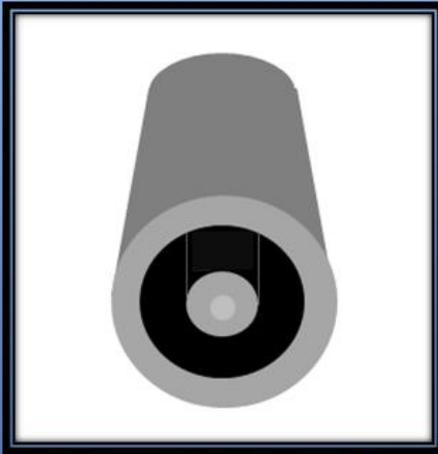
El proceso consiste en tomar una parte de cobre con impurezas como ánodo y como cátodo se utilizara una lámina delgada de cobre puro. Durante el proceso, el Cu^{2+} producido por la oxidación que ocurre en el ánodo, se desplaza a través de una disolución formada de ácido sulfúrico y sulfato de cobre (II) hasta el cátodo, donde hay reducción del Cu^{2+} a $\text{Cu}_{(s)}$. El cátodo de cobre puro aumenta su tamaño mientras que el ánodo de cobre con impurezas se va reduciendo.



Celda electrolítica para producir Cobre puro.



Electrodeposición



Molde de plomo grafitado para tubos por depósito electrofítico.

La electrotipia es parte de la electrodeposición, consiste en la reproducción de composiciones tipográficas, de grabados y medallas, así como elaboración de tubos por depósito electrofítico. Se hace previamente un molde del objeto que desea reproducirse, generalmente este debe ser de un metal blando, también se hace de cera. Algunas veces se utilizan moldes de plomo grafitados, sin embargo lo más frecuente es utilizar una solución de cromato diluido para producir cromato de plomo que permite la separación posterior.



Problema tipo



En el nuevo proyecto de las minas de Cananea, se hace extracción de manganeso y cromo, sin embargo antes se procesa una mena constituida por arcillas, Cr_2O_3 y Mn_3O_4 . La producción de estos metales es por reducción química y se utiliza aluminio (Al). Debido a un mal cálculo se produjo más cantidad de cromo de la requerida y se necesita regresar el aluminio a su estado puro, ya que se requiere para otros procesos.

A) Obtener las reacciones de la reducción química del Cr_2O_3 y Mn_3O_4 con el aluminio.

B) ¿Qué voltaje se necesita para regresar el aluminio a su estado puro a partir del óxido de aluminio (Al_2O_3) por medio de electrólisis y utilizando cromo (Cr)?

Estrategia

Los minerales involucrados son óxidos y pueden ser utilizados en la reducción química para obtener el metal puro de la mena, con metales muy electropositivos, como sodio, magnesio y aluminio. El aluminio al entrar en contacto con el oxígeno, forma óxido de aluminio (Al_2O_3) una capa delgada en la superficie del aluminio que estaba en su estado puro, lo que lo hace un buen candidato como agente oxidante.



Problema tipo

Para conocer el voltaje requerido para el proceso no espontáneo, se calcula el potencial de la celda entre el Al_2O_3 y Cr_2 . Es así que el voltaje inducido tiene que ser mayor al obtenido negativamente, de la reacción del inciso anterior.

Solución:

A)

Ahora se verifica que el aluminio es un buen agente oxidante, para este tipo de minerales.

Para el caso del manganeso (Mn) la reacción balanceada es la siguiente:



En el caso del cromo (Cr), la reacción balanceada es la siguiente:



Problema tipo

B)

Del inciso anterior ya se tiene la reacción total del Cr_2O_3 y Al.



Ahora se tiene que realizar una reacción inversa, porque el proceso es no espontáneo y se aplicará energía eléctrica para regresar al aluminio a su estado puro:



De la reacción total se obtienen las semirreacciones de oxidación y reducción. La semirreacción de oxidación es la siguiente:



Y para la semirreacción de reducción se tiene la siguiente:



Una vez conocidos los potenciales estándar de reducción de cada semicelda se obtiene el potencial estándar de celda.

$$E_{\text{celda}}^0 = -1.66 \text{ [V]} - (-0.74) \text{ [V]} = -0.92 \text{ [V]}$$

El Voltaje necesario para llevar a cabo el proceso electrolítico y el aluminio a su estado puro, es de **0.92 [V]**.

ANEXO 5: Material didáctico para el tema “Corrosión. Inhibidores. Protección catódica.”



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**
FACULTAD DE INGENIERÍA
**MATERIAL DIDÁCTICO:
ELECTROQUÍMICA**

CORROSIÓN. INHIBIDORES. PROTECCIÓN CATÓDICA.

Elaboro: Wladimir Guevara González
Asesora: Dra. Ana Laura Pérez Martínez



**OBJETIVOS
PARTICULARES**

- ❖ El alumno conocerá la definición de corrosión, así como la relación que tiene en materiales metálicos.
- ❖ El alumno comprenderá como se puede prevenir la corrosión, por medio de procesos como la inhibición y la protección catódica.
- ❖ El alumno podrá identificar y resolver ejercicios de aplicación de la corrosión en las ingenierías de ciencias de la tierra.



Corrosión



La corrosión es un deterioro físico y cambio químico que padece un metal debido al ataque del oxígeno presente en su ambiente. Este proceso es destructivo para los productos metálicos y representa una gran pérdida económica, por lo que es importante tomar medidas de prevención y de control de la corrosión.

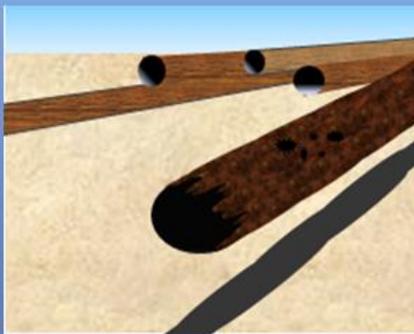
Es referido a los metales, porque son más susceptibles a este ataque, debido a que tienen electrones libres y establecen celdas electroquímicas dentro de su estructura.



Tubería corrosionada, tomada de:
<http://www.coimce.com/formation3.php?id=735>



Corrosión



Corrosión de tubería.

Hoy en día se sabe que el lugar donde más ocurre la corrosión es la parte donde el metal es más activo y se encuentra en los puntos de tensión. Para el caso de una tubería de acero, que en su mayoría está hecho de hierro, primero se corroen sus extremos. Es así que en un objeto de acero, su punto de tensión actúa como ánodo, donde el hierro se oxida a hierro (II) y se forman huecos



Corrosión en la industria petrolera



En instalaciones para la **industria petrolera** ocurren diversos tipos de corrosión, se mencionan los más comunes:

- Corrosión por puntos: El tipo más común en metales como el acero, es debido al ataque durante un largo intervalo de tiempo, deteriorando grandes áreas en tuberías u otras partes metálicas.
- Corrosión uniforme: La superficie del metal es corroída en la misma proporción, reduciendo el espesor del metal en una cantidad uniforme.
- Corrosión de hidrógeno: Es la formación de moléculas de hidrógeno dentro del metal, existe agrietamiento provocado por el H_2S (ácido sulfhídrico) presente en la perforación y por los fluidos de terminación, en pozos petroleros. Estas sustancias provocarán que el metal esté debajo de su esfuerzo de fatiga.
- Corrosión por fatiga: El esfuerzo cíclico por la rotación de la tubería de perforación, reducirá su vida útil en campo.



Plataforma corrosionada, tomada de:
<http://www.coimce.com/formacion3.php?id=735>



Corrosión en la industria petrolera



Los medios corrosivos principales en capas de aceite son el oxígeno, el dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, contenidos dentro del fluido de perforación, lo que causará o acelerará el proceso de corrosión.

Oxígeno: Es el principal medio corrosivo. Esto ocurre cuando el oxígeno que está presente en el fluido de perforación, actúa como un medio iónico y se encuentra en contacto con el metal. Por medio de operaciones de superficie es como entra el oxígeno al fluido de perforación, como puede ser la renovación de sólidos por equipo mecánico, operaciones al mezclar agua, etc.

Dióxido de carbono: Este gas se mezcla con el fluido de perforación, formando un ion ácido, como consecuencia disminuye el pH del fluido y se incrementa la presencia de la corrosión.

Las sales alcalinas como lo son el NaOH y el KCl se hidratan para formar soluciones de alto pH inhibiendo la corrosión.



Fluido de perforación, tomada de:
<http://fluidosdeperforacionf.blogspot.mx/>



Inhibidores



Acero inoxidable

La pasivación en cuanto a la corrosión se refiere, es la formación de una película superficial protectora en productos metálicos que son más reactivos, que inhibe las reacciones adicionales. Esto se refiere a la pérdida de su reactividad química debido a la implementación de una condición ambiental específica.

Algunos de los metales que presentan la pasividad son los aceros inoxidable, níquel, titanio, aluminio y así como muchas de sus aleaciones.



Inhibidores



Hay dos teorías principales sobre la película pasiva:

- 1 Teoría de la película de óxido
- 2 Teoría de la absorción

En lo que a la teoría de la película de óxido se refiere, existe una película pasiva, como barrera para la difusión de los productos metálicos de la reacción, que separan al metal de su ambiente, retardando la velocidad de la reacción.

En cuanto a la teoría de la absorción, los metales pasivados son cubiertos por películas de oxígeno que se absorben químicamente.



Protección catódica



Otra técnica para el control de la corrosión es la protección catódica, en la cual por medio de un ánodo de sacrificio, se suministran electrones en el metal que se desea proteger.

El agua y la tierra húmeda son los principales agentes de corrosión para instalaciones como barcos, plataformas, tanques de almacenamiento, tuberías y ductos. Debido a que en su mayoría éstos están hechos de hierro y acero. En estas situaciones es común encontrar la utilización del método de protección catódica, que consiste en la conexión de un trozo de magnesio, aluminio, cinc u otro metal activo al objeto a proteger, que puede ser de manera directa o por medio de un cable.



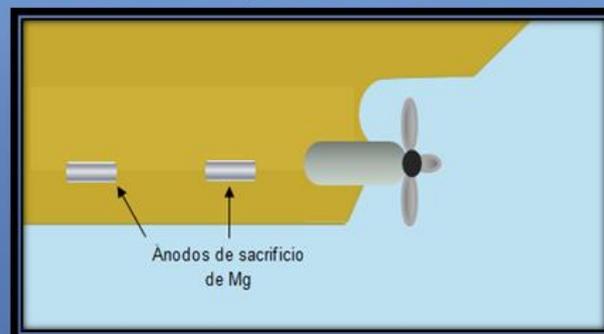
Protección catódica, tomada de:
<https://proteccioncatodica.wordpress.com/anodos-galvanicos/>



Protección catódica



Durante el proceso de protección catódica el metal activo se oxida, disolviéndose lentamente, por otro lado el metal menos activo, adquiere electrones del agente reductor (metal activo). Para el caso del acero, éste actúa como cátodo y le ocurrirá una semirreacción de reducción. El acero estará protegido mientras quede metal activo, que realiza el rol de ánodo y al cual se le llama ánodo de sacrificio.



Anodos de sacrificio para buque-tanque



Problema tipo

La empresa Petrolmex realizó un estudio, en el cual sus plataformas costa afuera, en casi un 50 % comienzan a tener problemas de corrosión. Las plataformas fueron hechas de hierro, en ese ambiente se toman condiciones estándar y dos compañías quieren participar en el control, para que no siga avanzando tal corrosión. La compañía de servicios 1, sugiere la colocación de barras de Zn para protección catódica, mientras que la compañía de servicios 2, sugiere barras de Mg. Se sabe que la reacción de reducción es $O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

- Obtener las reacciones de oxidación, para cada uno de los metales.
- Determinar el potencial de celda que forma cada metal, con su ambiente.
- ¿Cuál de los metales tendría una reacción más eficiente, para evitar que siga avanzando la corrosión? ¿Por qué?

Estrategia:

En la tabla de serie de actividad, se puede observar la reacción del Mg y Zn de estado sólido a su estado acuoso como ion, de ahí se obtienen las oxidaciones.



Problema tipo

Para el inciso B, ya conocemos las reacciones de oxidación y reducción para cada una de las celdas que forman los metales y se obtienen los potenciales estándar de las tablas, para finalmente conocer el potencial de celda del Mg y Zn.

Solución:

A)

Para cuando se utiliza Mg para la protección catódica, la reacción de oxidación es la siguiente:



Y cuando se utiliza Zn para la protección catódica la reacción de oxidación es la siguiente:

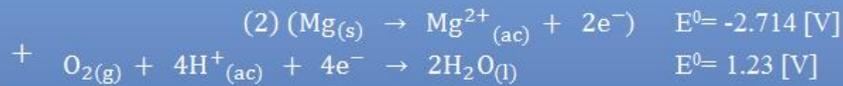




Problema tipo

B)

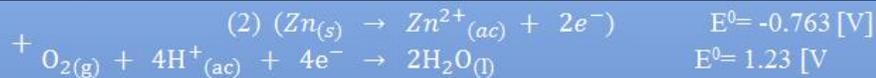
Una vez conocidas las reacciones, de las tablas de potenciales estándar de electrodo, se obtienen los valores para cada reacción, así como el potencial total de la celda.



$$E^0_{\text{celda}} = 1.23 \text{ [V]} - (-2.714) \text{ [V]} = 3.944 \text{ [V]}$$



Problema tipo



$$E^0_{\text{celda}} = 1.23 \text{ [V]} - (-0.763) \text{ [V]} = 1.993 \text{ [V]}$$

C)

Después de obtener los potenciales de celda, se concluye que la mejor opción de metal para la protección catódica, es el Magnesio. El Mg es un metal más activo químicamente, se obtiene un mayor voltaje en la celda y eso lo hace reaccionar más rápidamente, mientras que el Zn es menos activo, circularía los electrones más despacio y la reducción tardaría más.



Bibliografía



- Chang, R. (Ed.). (2010), Química (10a Ed.). México: Mc Graw Hill.
- Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D. & Bissonnette, C., (2011), Química General (10a Ed.). Madrid: Pearson Educación.
- Brown, T.L., LeMay Jr., H.E., Bursten, B.E., Murphy, Burdge, J.R., (2004), Química la ciencia central (9a Ed.). México: Pearson Educación.
- Foulmer, R.J., (1994), Electricidad principios y aplicaciones (1a Ed). Barcelona: Reverté.
- Ander, P., Somessa, A.J., (1982), Principios de Química: introducción a los conocimientos básicos (12a Ed). Limusa.
- Hashemi, J., (2006), Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales (4a Ed). México: McGraw-Hill.
- Benitez, M.A., Garaicochea, F., Reyes, C., (1979), Apuntes de fluidos de perforación, Facultad de Ingeniería: UNAM.



Bibliografía



- Hein, M., Arena, S., (2016), Fundamentos de Química (14a Ed). México: Cengage Learning.
- Whitten, K.W., Davis, R.E., Peck, M.L., Stanley, G.G., (2015), Química (10a Ed). México: Cengage Learning.
- <http://www.glossary.oilfield.slb.com/es.aspx>
- <http://www.conacytprensa.mx/index.php/tecnologia/materiales/5529-tecnologia-mexicana-en-el-control-y-prevencion-de-corrosion-de-acero-nota>
- <http://masgваю.com/2010/05/10/mouse-de-cobre-reduce-la-propagacion-de-germenes-patogenos/>
- <http://www.inoxcenter.com.mx/productos/general/acero-inoxidable/>
- <http://petroquimex.com/la-galvanizacion-por-inmersion-en-caliente-una-opcion-rentable/>