

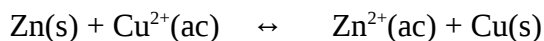
Introducción teórica:

PILAS Galvánicas

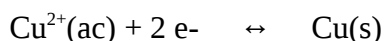
Las pilas voltaicas (o galvánicas) son células electroquímicas en las que tiene lugar espontáneamente un proceso de oxidación-reducción que produce energía eléctrica.

Para que se produzca un flujo de electrones es necesario separar físicamente las dos semirreacciones del proceso. Una de estas reacciones ocurre al introducir la lámina de Zn en una disolución que contiene iones cúpricos (por ejemplo sulfato cúprico, de color azul) Se observa que la disolución se decolora y, simultáneamente, cobre metálico se deposita sobre la lámina. Por otra parte, analizando el contenido de la disolución se detecta la presencia de iones Zn^{2+} .

Todo ello pone de manifiesto que ha tenido lugar espontáneamente la siguiente reacción redox:



Esta reacción, en la que esta basada la pila de Daniell, se produce por una mayor tendencia de los iones Zn^{2+} a estar en disolución que los iones Cu^{2+} . Cada ion Zn^{2+} que se disuelve deja libres dos electrones en la lámina que son captados por un ion Cu^{2+} de la disolución, reduciéndose a Cu metálico. Los iones sulfato quedan como "espectadores" del proceso. Para que se produzca una corriente continua es necesario que los electrones pasen por un circuito eléctrico externo, lo que ocurre cuando se separan las dos semirreacciones en diferentes compartimientos:



De esta forma, los electrones liberados en la reacción de oxidación del Zn pasan por un conductor para reducir al ion Cu^{2+} . La separación de ambos procesos puede realizarse utilizando un tabique poroso, o utilizando dos recipientes unidos por un puente salino.

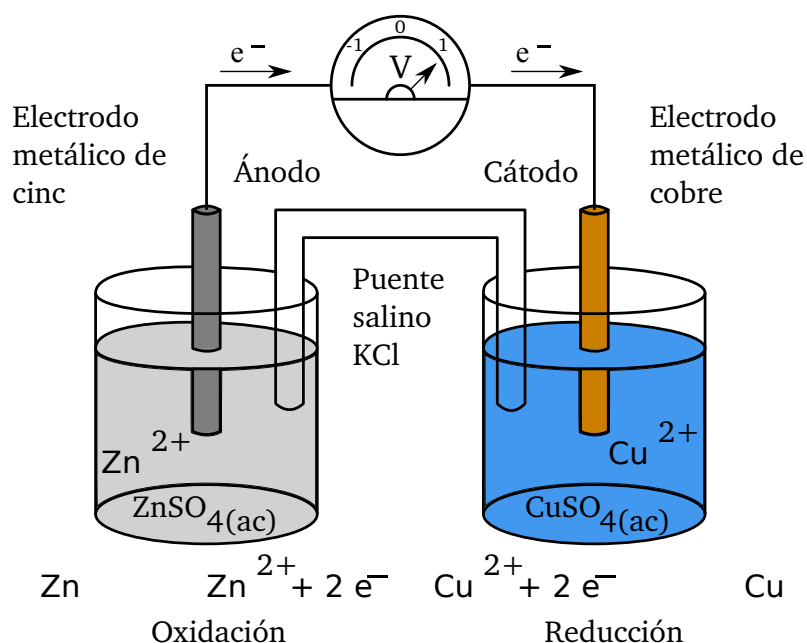
Un puente salino es un tubo en forma de U que contiene una disolución concentrada de electrólito inerte respecto al proceso redox (por ejemplo, KCl). El puente salino cumple tres funciones: permite el contacto eléctrico entre las disoluciones, impide que se mezclen y mantiene la neutralidad eléctrica en cada semipila.

La función del puente salino es permitir el contacto eléctrico y la migración de los iones para mantener la electroneutralidad.

A medida que transcurre el proceso, la lamina de zinc se va disolviendo y perdiendo peso,

mientras que lo gana la de cobre al depositarse cobre metálico sobre ella. En las disoluciones, la concentración de iones Zn^{2+} , va aumentando, mientras que la concentración de iones Cu^{2+} va disminuyendo. Al cabo de cierto tiempo la pila se agota.

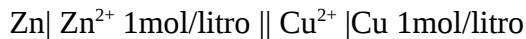
Se debe tener cuidado respecto a los signos de los electrodos de la celda voltaica. Los electrones se



El potencial normal de la pila Zn | Cu es de 1,10 V

liberan en el ánodo y fluyen fuera de él. Como los electrones tienen carga negativa, se otorga al **ánodo un signo negativo**. Por el contrario, los electrones fluyen desde el cátodo a la solución. De esta manera se da un **signo positivo al cátodo**, porque atrae a los electrones negativos.

La pila descrita se representa mediante la notación:



A la izquierda se coloca el electrodo negativo (ánodo), donde se produce la oxidación. A la derecha, la semipila que contiene el electrodo positivo (cátodo), donde tiene lugar la reducción. Los electrones pasan del ánodo al cátodo, a través del conductor.

La barra vertical | representa el contacto del electrodo con su disolución y la doble barra || representa la comunicación líquida entre las disoluciones de las dos semipilas. Si no existe separación física de las disoluciones, las semirreacciones se separan con una coma, por ejemplo:



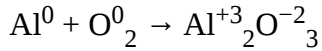
Esta pila está constituida por un electrodo de níquel sólido y un electrodo de cloro gaseoso, que consta de un tubo de vidrio con un soporte sólido, generalmente de platino, donde tiene lugar la transferencia de electrones.

Corrosión (página 122)

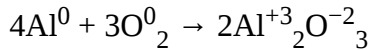
Oxidación: en ausencia de humedad

Corrosión electroquímica: en ambiente húmedo

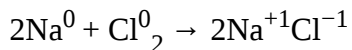
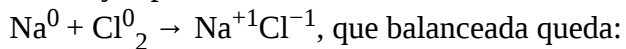
Oxidación



El aluminio pierde 3 e⁻ que cede al oxígeno. Este puede aceptar 2, por lo que habremos de balancear la ecuación para que el compuesto resultante quede neutro:

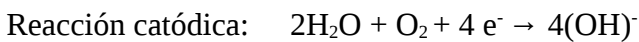


Otros ejemplos:

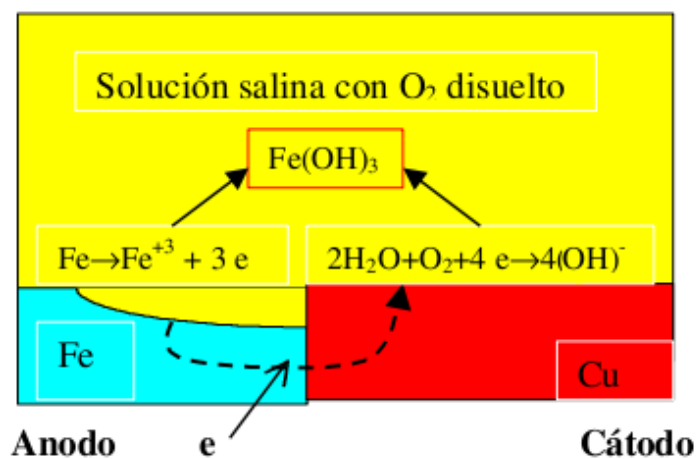


La velocidad de oxidación (dx/dt) depende: $\left\{ \begin{array}{l} \text{temperatura T} \\ \text{propiedades del material} \\ \text{óxido que se forma} \end{array} \right.$

Ejemplo de corrosión electroquímica

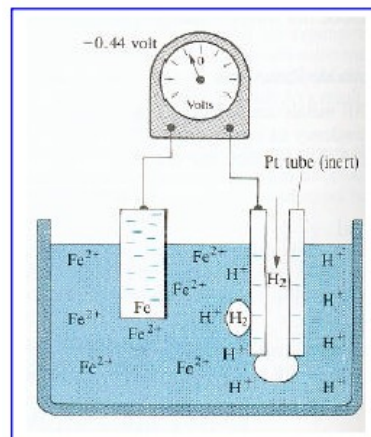


Ambiente agresivo húmedo:

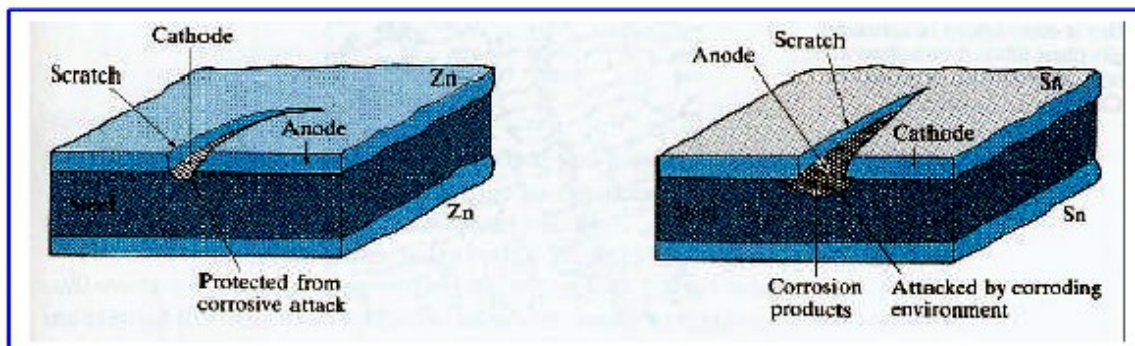


Potencial de electrodo (20 °C, 1 mol). Los de mayor potencial son el cátodo (+).

ANODE HALF-CELL REACTION*	ELECTRODE POTENTIAL USED BY ELECTROCHEMISTS AND CORROSION ENGINEERS,† V	
$Au \rightarrow Au^{2+} + 3 e^{-}$	+1.50	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">Cathodic (noble)</div> <div style="margin-bottom: 10px;">Reference</div> <div style="margin-bottom: 10px;">Anodic (active)</div> </div>
$2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^{+} + 4 e^{-}$	+1.23	
$Pt \rightarrow Pt^{4+} + 4 e^{-}$	+1.20	
$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$	+0.80	
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	+0.77	
$4(OH)^{-} \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 4 e^{-}$	+0.40	
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^{-}$	+0.34	
$H_2 \rightarrow 2 H^{+} + 2 e^{-}$	0.000	
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2 e^{-}$	-0.13	
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2 e^{-}$	-0.14	
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2 e^{-}$	-0.25	
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^{-}$	-0.44	
$Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2 e^{-}$	-0.56	
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$	-0.76	
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^{-}$	-1.66	
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2 e^{-}$	-2.36	
$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$	-2.71	
$K \rightarrow K^{+} + e^{-}$	-2.92	
$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$	-2.96	



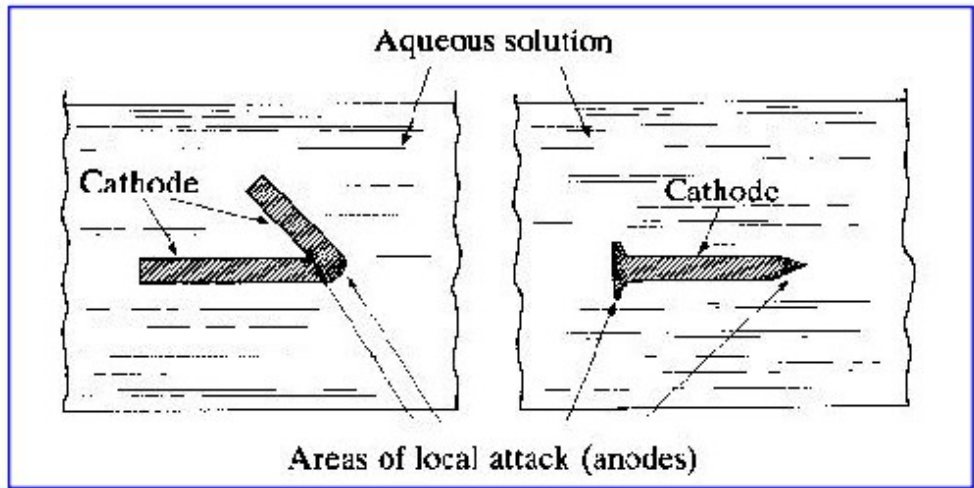
El acero está protegido por el Zn, pero no por el Sn. El Zn actúa de ánodo y el Sn de cátodo. El Zn oxidado recubre el arañazo, e impide la oxidación del Fe al que recubre.



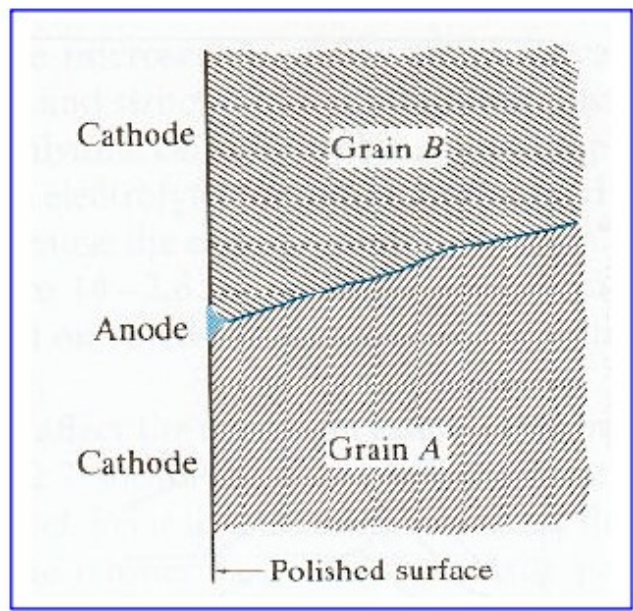
Acero galvanizado (Fe – Zn)

Acero estañado (Fe – Sn)

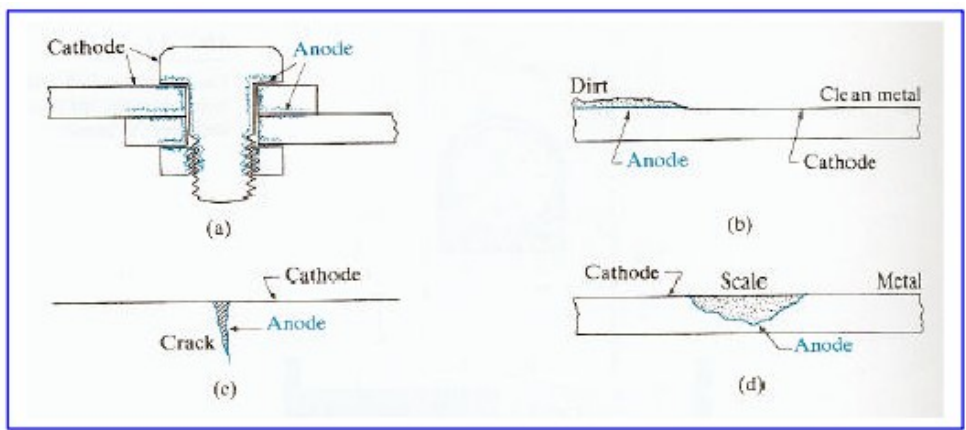
Un metal deformado en frío es más activo que uno no deformado



Los átomos de los bordes de grano tienen energía más alta y actúan como ánodo



Las zonas menos aireadas actuarán como ánodo, ya que en la reacción catódica hay consumo de O_2



Métodos de protección contra la corrosión (páginas 133-137)

1. Modificación química de la superficie

a) Cromatizado

Se aplica una solución de **ácido crómico** que crea una **capa de óxido compacta** que protege la superficie. Se emplea en el **hierro** y como protección adicional en los recubrimientos electrolíticos del cinc, el cobre, la plata y el estaño.

b) Fosfatación

Se aplican soluciones de **ácido fosfórico** y **fosfatos de cinc, cadmio o manganeso** para provocar la aparición de una **capa de fosfatos metálicos insolubles en agua**. Luego suele pintarse.

c) Oxidación anódica

Por medios **electrolíticos** se crea una **capa de óxido compacto** de mayor grosor que la natural. En el caso del **aluminio** se lleva a cabo en un baño de ácido sulfúrico. La capa de óxido se compacta después introduciendo la pieza en agua hirviendo.

El proceso se aplica al magnesio, titanio, tantalio, vanadio y circonio.

2. Recubrimientos no metálicos

a) Pinturas y barnices

Su eficacia depende de su adherencia. Por esta razón hay que eliminar de la superficie las grasas y óxidos presentes; se mejora el resultado con una previa fosfatación.

b) Plásticos

Resistentes a la oxidación, aislantes y flexibles. Se suele utilizar PVC (para el acero) y poliésteres, polietileno y poliamidas para componentes eléctricos.

c) Esmaltes y cerámicas

Son anticorrosivos y resisten muy bien las altas temperaturas y la abrasión. Se usan para recubrir motores térmicos y bujías. Se utiliza sílice, alúmina o carbonato de sodio.

3. Recubrimientos metálicos

a) Electrodeposición

Consiste en conectar el objeto al **cátodo de una cuba electrolítica** con forma de tambor giratorio en cuyo interior está el electrolito (sales de aluminio, magnesio o titanio). Los iones metálicos de las sales son atraídos hacia el cátodo y se depositan en el objeto formando una película.

b) Deposición electroforética

Es otro procedimiento electrolítico en el que las partículas cargadas se desplazan hacia los electrodos por **atracción electrostática**. Se aplica a metales y a otros materiales.

c) Inmersión en caliente

Se introduce el material base en un baño de metal fundido. Este debe tener bajo punto de fusión. La pieza debe estar limpia y decapada (sin óxidos). Puede aparecer una capa interna de aleación entre el metal base y el de recubrimiento.

✓ *Estañado*

Se utiliza con el acero. Latas de conserva.

✓ *Galvanizado en caliente (cinc)*

Protege al acero de la humedad y de los agentes atmosféricos. Torres de alta tensión.

✓ *Aluminización*

Se usa con el acero. Esta sustituyendo al estañado.

d) Difusión o cementado

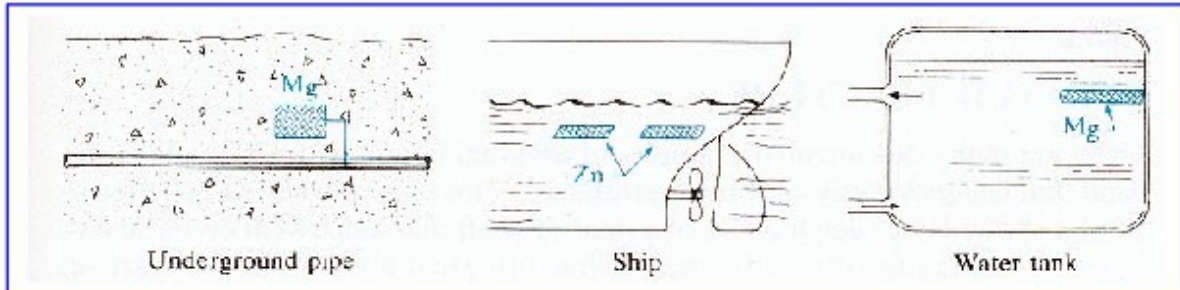
Procedimiento termoquímico realizado a alta temperatura que produce una **aleación superficial** entre el metal base y un elemento aleante.

Los elementos más usados con el acero son el carbono y el nitrógeno, que confieren a la superficie gran dureza y resistencia a la abrasión.

Si usamos Cr, B, Al o Zn conseguimos con este método proteger de la corrosión.

4. Protección catódica

a) Ánodos de sacrificio: material con E° más activo para proteger uno de E° menos activo



b) Protección catódica -voltaje aplicado: el metal se trasforma en cátodo por efecto de la fuente de electrones

