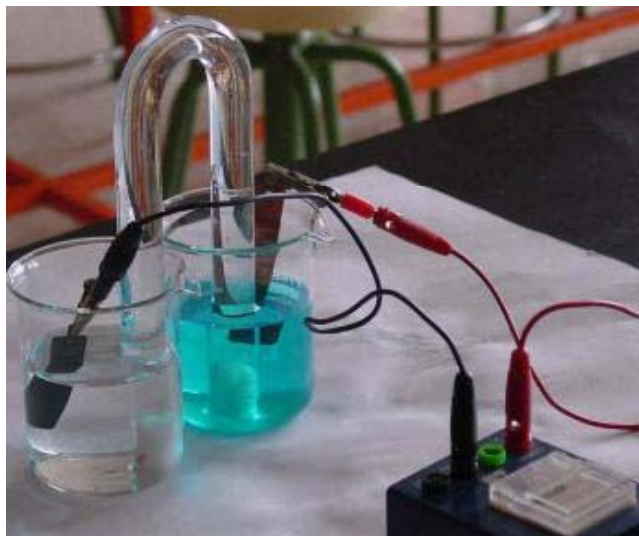




# Tema 11

**Equilibrio Químico (IV):  
Oxidación - Reducción**



## CONTENIDOS

- 11.1. Concepto de oxidación, reducción, agente oxidante y reductor
- 11.2. Ajuste de reacciones redox en medio ácido y básico.
- 11.3. Pilas electroquímicas: Conceptos. Potencial
- 11.4. Celdas de concentración.
- 11.5. Tipos de pilas electroquímicas.
- 11.6. Electrolisis. Aplicaciones industriales de la electrolisis.
- 11.7. Leyes de Faraday
- 11.8. Valoraciones REDOX
- 11.9. Corrosión

11.1.  
Concepto de oxidación, reducción,  
agente oxidante y agente reductor

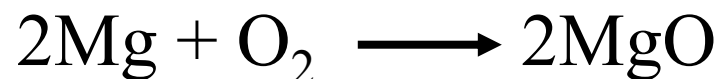
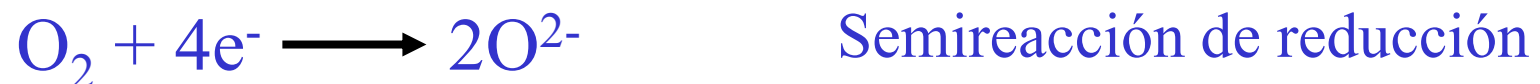
## Conceptos Previos

### Oxidación:

ganancia de oxígeno  
perdida de hidrógeno  
*pérdida de electrones*

### Reducción:

perdida de oxígeno  
ganancia de hidrógeno  
*ganancia de electrones*



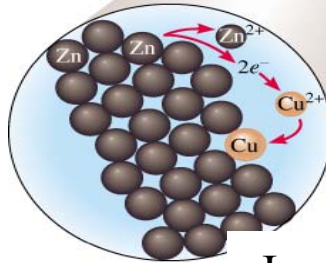
**OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN SIMULTANEAMENTE**

Barra de Zn, en una disolución de  $\text{CuSO}_4$

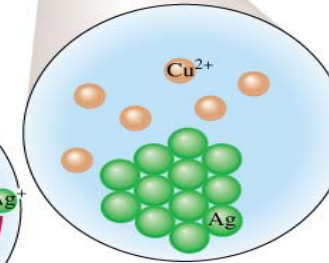
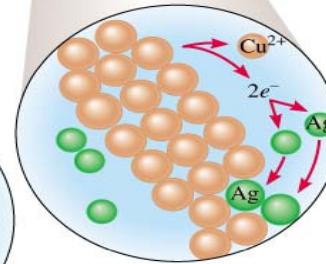
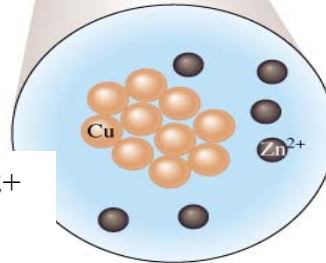


Hilo de Cu en  $\text{AgNO}_3$ ,

The Zn bar is in aqueous solution of  $\text{CuSO}_4$



Iones  $\text{Cu}^{2+}$  se convierten a Cu



$\text{Ag}^+$  se deposita como Ag

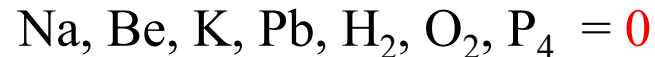
- A. Oxidante:** elemento que oxida al compuesto con quien se enfrenta.
- A. Reductor:** elemento que reduce al compuesto al que se enfrenta.

¿Qué reacciones ocurren?

# Numero de Oxidación

Carga que tendría un átomo en una molécula o compuesto covalente si los electrones estuviesen totalmente transferidos, es decir si estuviesen como ión.

1. Elementos libres en su estado natural tiene numero de oxidación cero.



2. En **iones monoatómicos**, el numero de oxidación es igual a la carga del ión.



3. El número de oxidación del oxígeno es normalmente  $-2$ . En  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_2^{2-}$  es  $-1$ .
4. El número de oxidación de hidrogeno es  $+1$  excepto en los hidruros metálicos que es  $-1$ .

## Numero de Oxidación

Carga que tendría un átomo en una molécula o compuesto covalente si los electrones estuviesen totalmente transferidos, es decir si estuviesen como ión.

5. Los metales del grupo IA tiene +1, los metales IIA tienen +2 y el fluor tiene -1.
6. La suma del número de oxidación de los átomos de una molécula es igual a la carga de las molécula o ión.

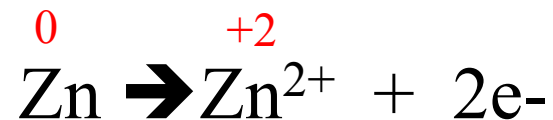
*Determinar el n° de oxidación de los átomos de los siguientes compuestos:*



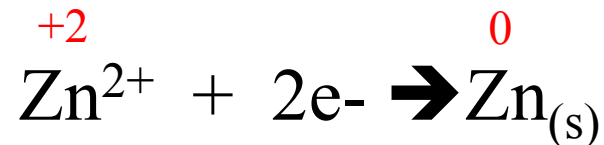
# N<sup>os</sup> de oxidación: Reductores y Oxidantes

En compuestos covalentes **NO SE DEBE HABLAR** de pérdida o ganancia de electrones ya que estos están compartidos en el enlace y forman parte de los dos átomos.

**Oxidación** => Aumento del N<sup>o</sup> de oxidación



**Reducción** => Disminución del N<sup>o</sup> de oxidación



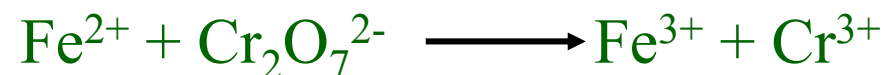


11.2.  
Ajuste de reacciones redox  
en medio ácido y en medio básico

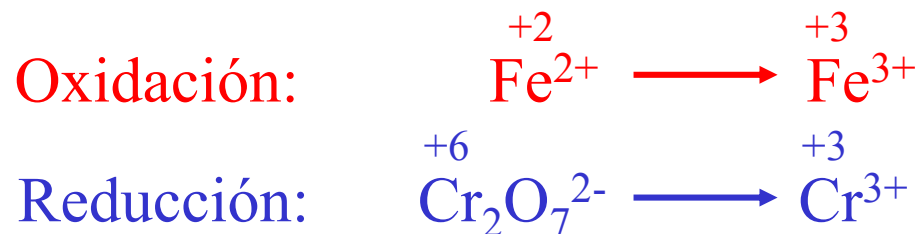
# Ajuste de reacciones Redox

La oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  por el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en **Medio ácido**

1. Se escribe la reacción sin ajustar y se asignan números de oxidación



2. Se separa la ecuación en dos semireacciones.



3. Se ajustan los átomos diferentes del O y H en cada semireacción.



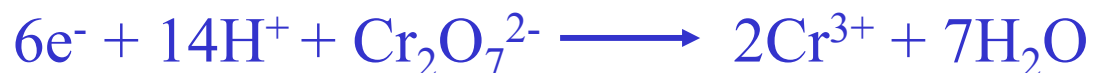
# Ajuste de reacciones Redox

La oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  por el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en **medio ácido**

4. Para reacciones en medio ácido, añadimos  $\text{H}_2\text{O}$  para ajustar los oxígenos y  $\text{H}^+$  para ajustar los átomos de H.



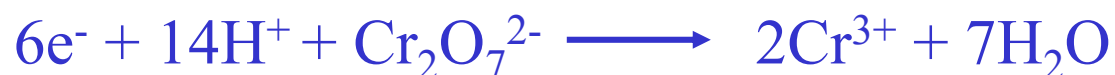
5. Añadimos electrones para ajustar las cargas donde corresponda.



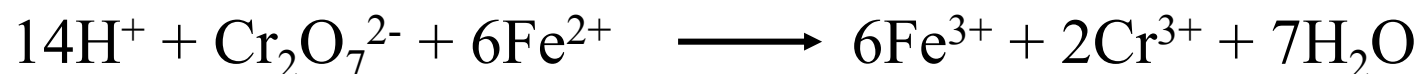
# Ajuste de reacciones Redox

La oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  por el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en **medio ácido**

6. Si es necesario se iguala el número de electrones intercambiado en las semireacciones multiplicando por un coeficiente apropiado..



7. Se realiza el ajuste global, sumando las dos semireacciones. **El número de electrones en ambos lados es el mismo.**



# Ajuste de reacciones Redox

8. Verificar que el número de átomos y cargas son correctas en el balance.

$$14x1 - 2 + 6x2 = 24 = 6x3 + 2x3$$

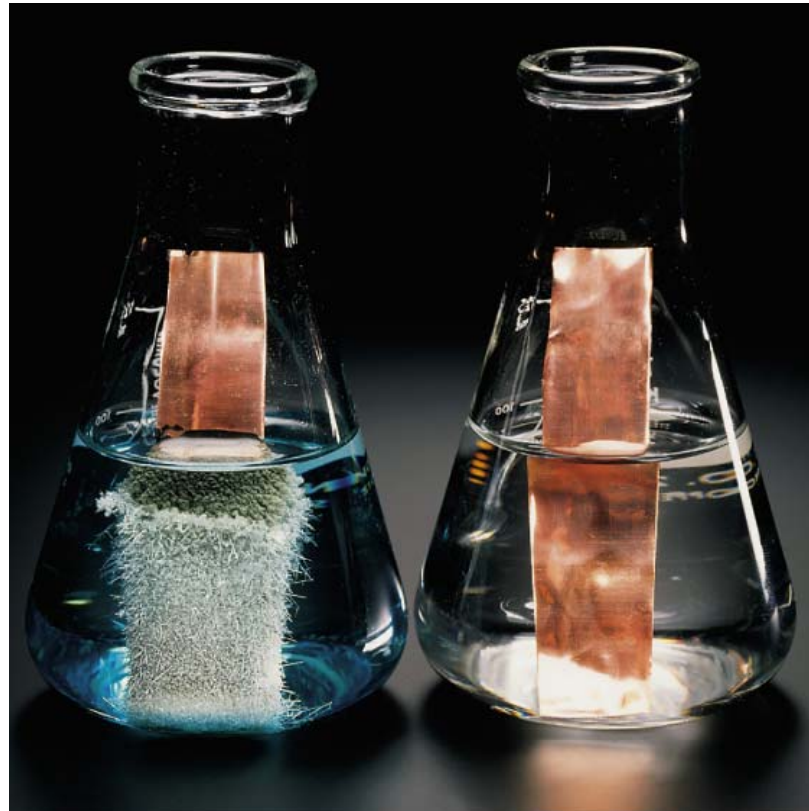
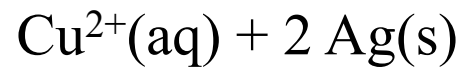
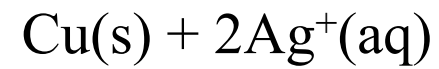
9. Para las reacciones en **Medio Básico**,
10. Se ajustan los oxígenos añadiendo moléculas de agua en el miembro con exceso de oxígeno.
11. Se añaden **OH<sup>-</sup>** para ajustar los H<sup>+</sup> en el miembro con defecto de protones.
12. Se siguen trabajando como en medio ácido.

### 11.3.

Pilas electroquímicas:

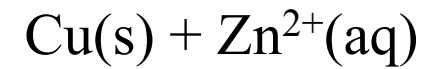
Electrodo, Potencial de electrodo, Electrodo de referencia,  
Fuerza electromotriz y ecuación de Nernst.  
Aplicación de los electrodos de referencia.

# Potenciales de electrodo



(a)

(b)

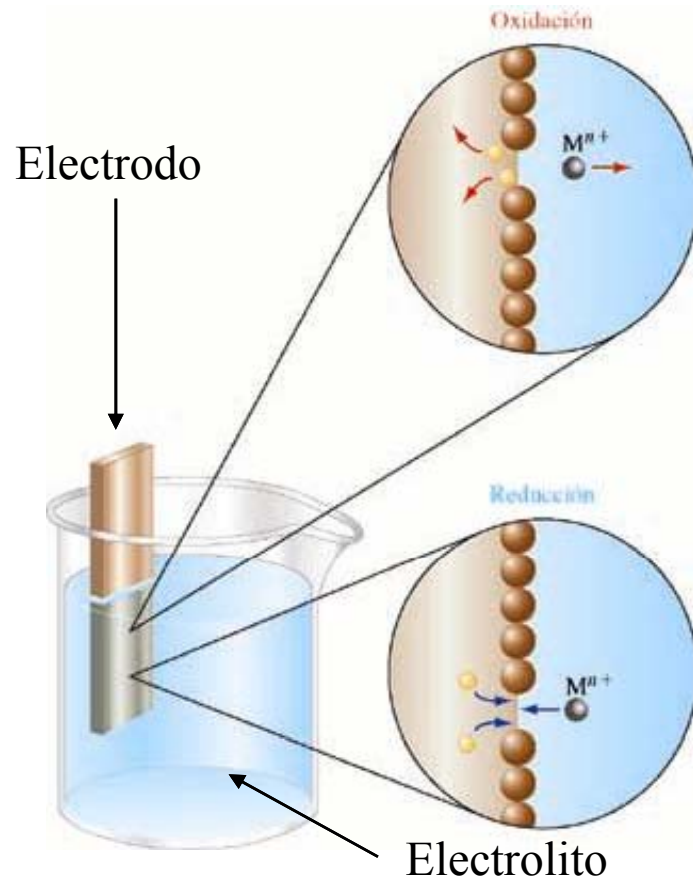


No hay  
reacción

¿Cómo podemos explicar esto? => Valores de  $E^0$

# Semicélula electroquímica

La semicélula está formada por un electrodo metálico, M, sumergido parcialmente en una disolución acuosa de sus iones,  $M^{n+}$ . (No se muestran los aniones necesarios para mantener la neutralidad eléctrica de la disolución)



Ánodo  $\longrightarrow$  Oxidación



Cátodo  $\longrightarrow$  Reducción





# Celda electroquímica

CELDA GALVÁNICA: Permite convertir la energía química de una reacción en electricidad

Constituyentes:

2 semicélulas

Electrodos (ánodo y cátodo)

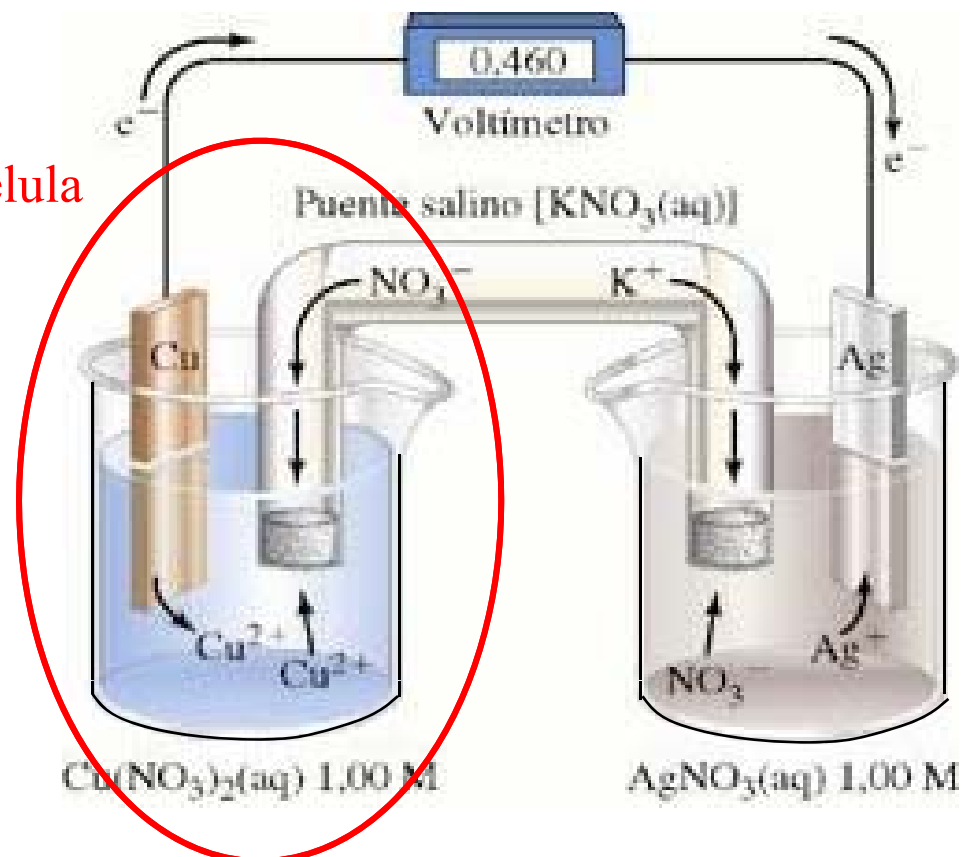
Electrolitos

Conexión electrodos: Cables

Conexión electrolitos: Puente salino

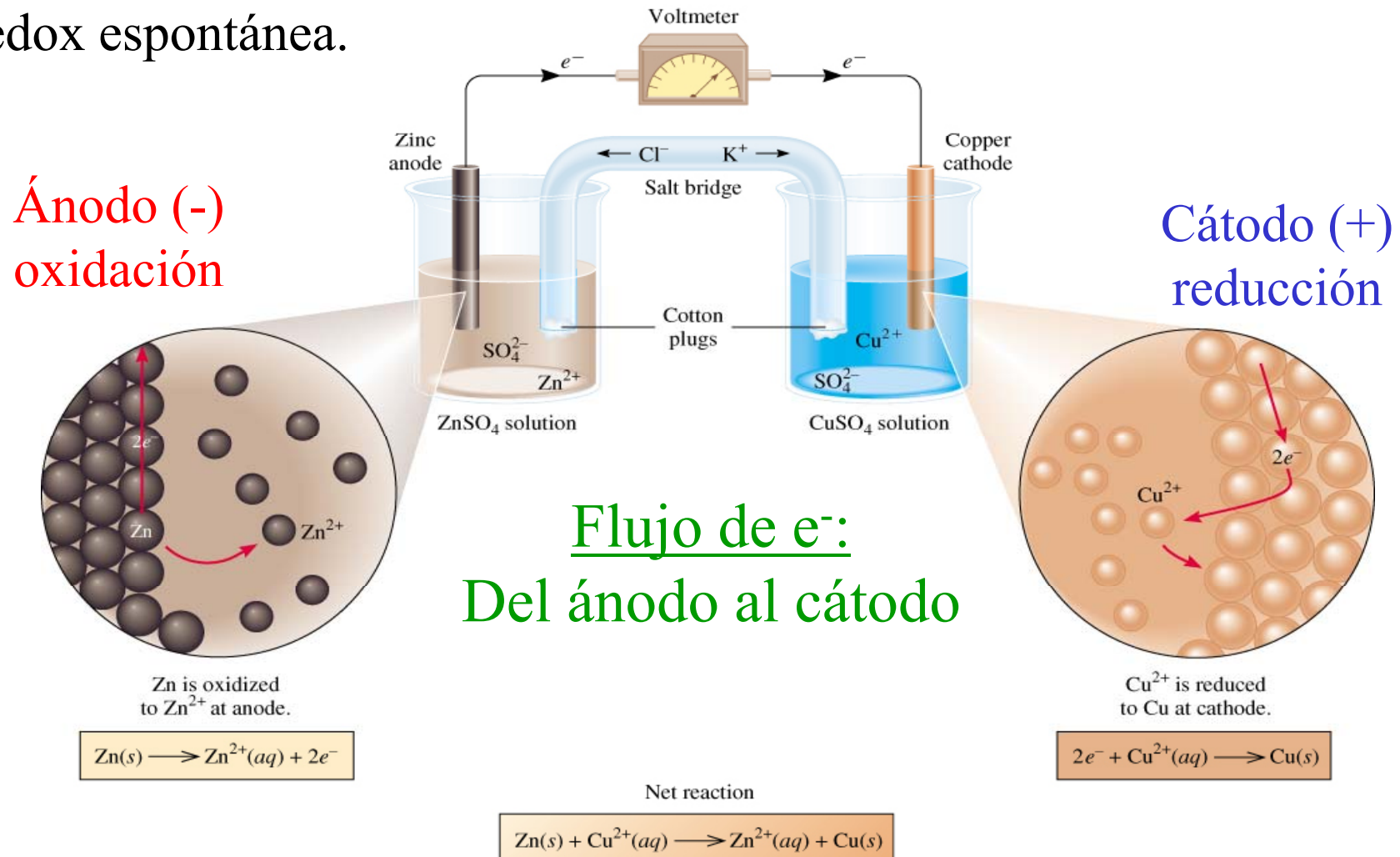
CELDAS ELECTROLÍTICAS:

Utilizan la electricidad para llevar a cabo una transformación química no espontánea.



# Celda electroquímica

Se genera electricidad como consecuencia de una reacción redox espontánea.

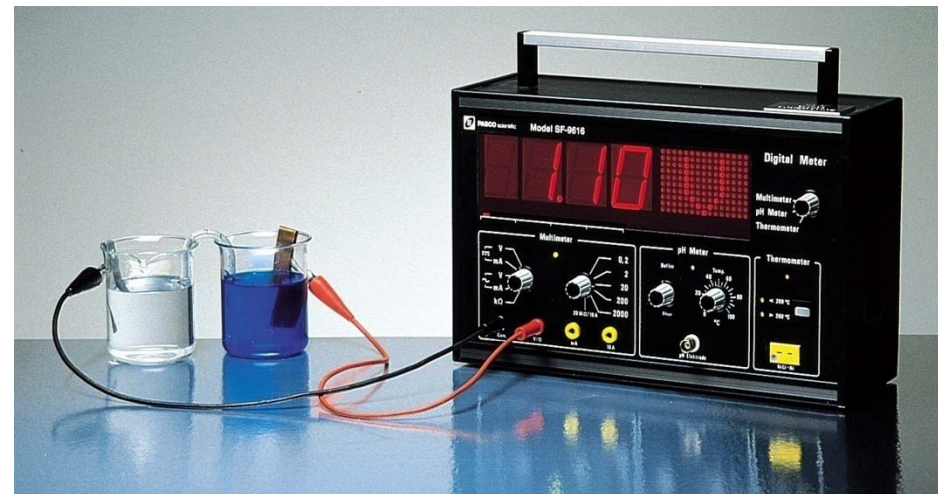


# Celda electroquímica

**Electrodo:** Superficie sobre la cual se produce la oxidación o reducción.

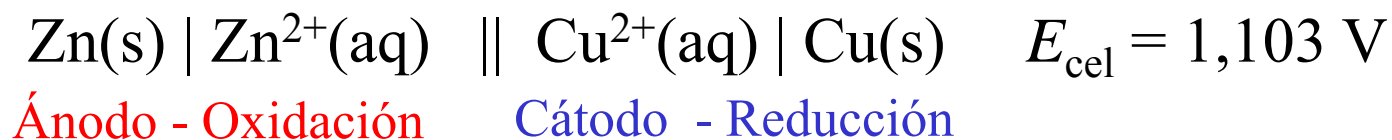
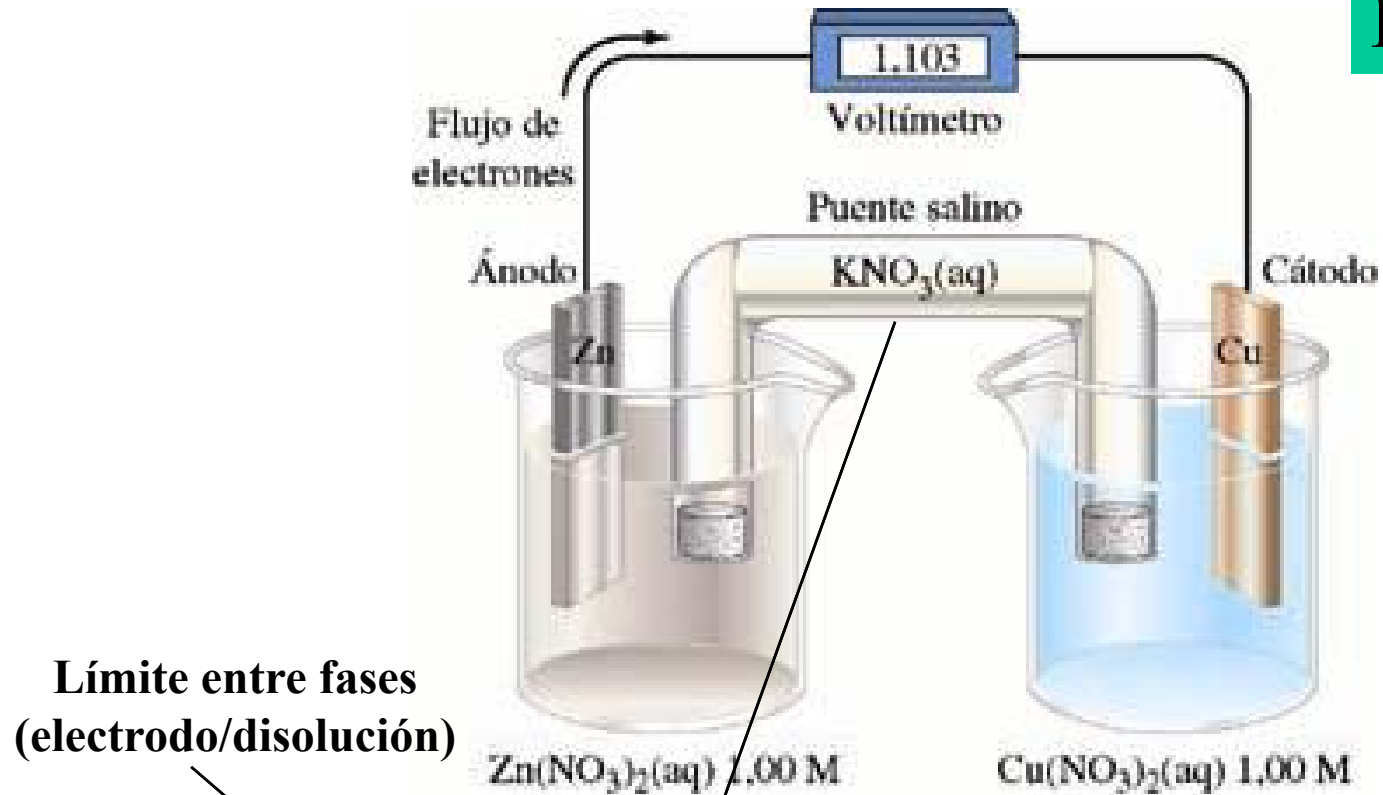
La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo se llama:

- *Voltaje de la celda*
- *fuerza electromotriz (fem)*
- *Potencial de la celda*



# Terminología

## EJEMPLO 1



# Terminología

- Células galvánicas:
  - Producen electricidad como resultado de reacciones químicas espontáneas.
- Células electrolíticas:
  - Se utiliza electricidad para llevar a cabo una transformación química no espontánea.
- Pareja,  $M|M^{n+}$ :
  - Un par de especies relacionadas por una variación en el número de  $e^-$ .

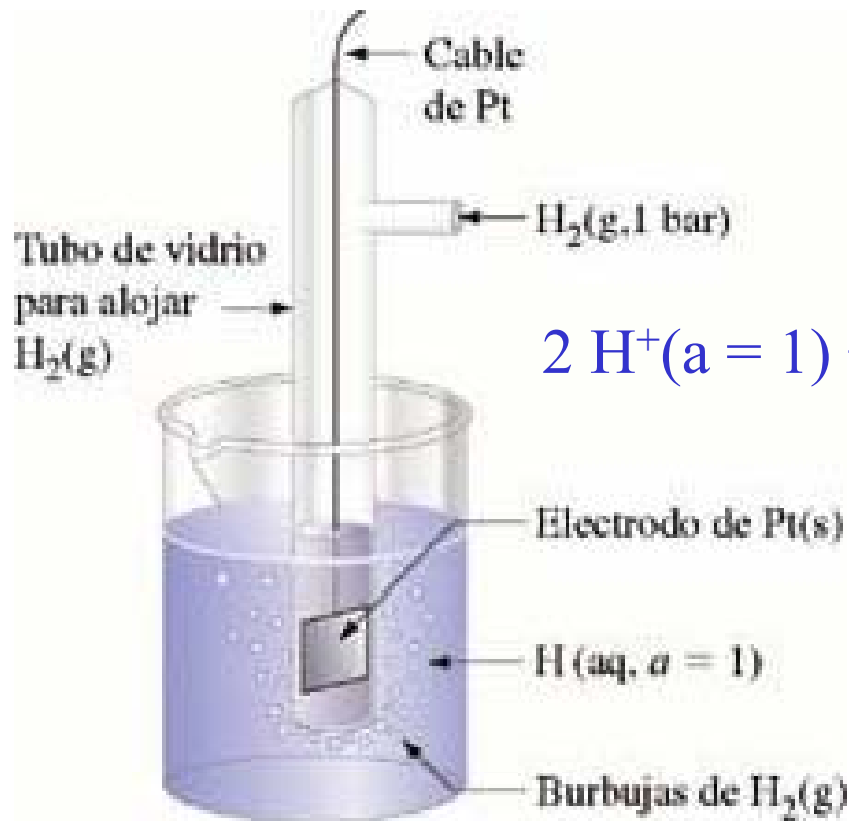
## Potenciales estándar de electrodo

- Los voltajes de las células, es decir, las diferencias de potencial entre los electrodos, son una de las determinaciones que pueden llevarse a cabo con mayor precisión.
- Es difícil establecer el potencial de un electrodo individual.
- Elección del cero arbitrario.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)

# Potenciales estándar de hidrogeno

*Potencial de reducción normal* ( $E^0$ ) es el voltaje asociado con una reacción de reducción a un electrodo cuando todas las soluciones son 1 M y todos los gases están a 1 atm. (a 25 °C)



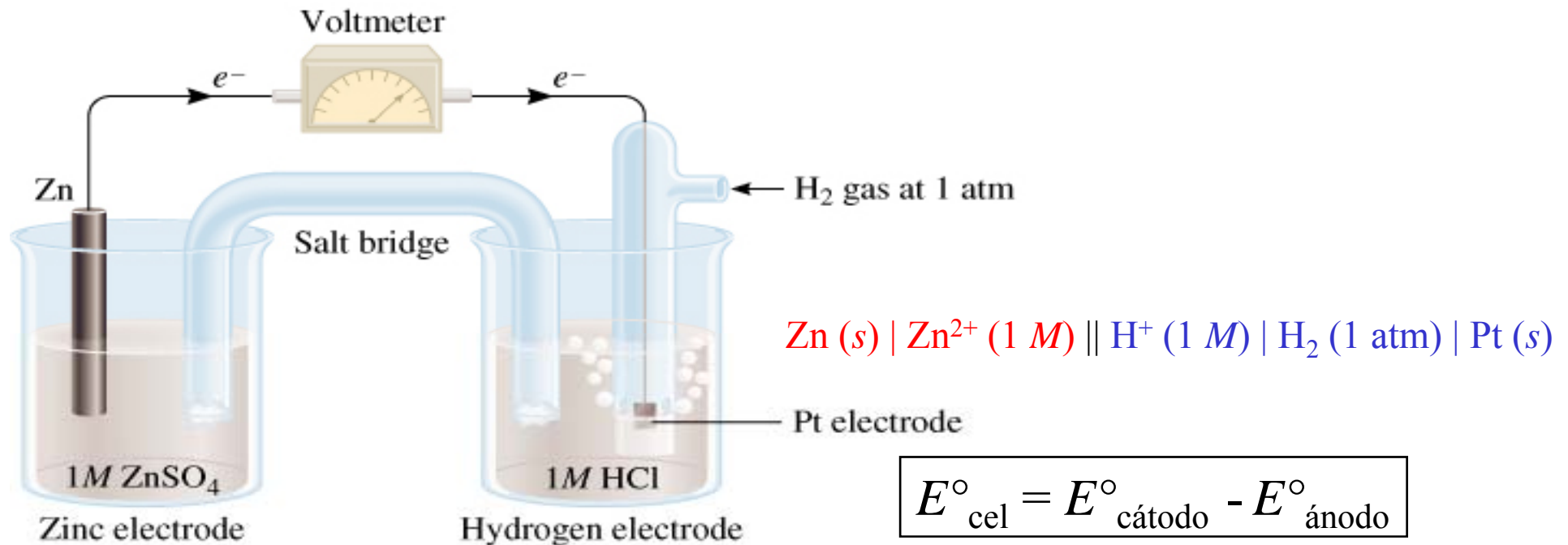
H<sub>2</sub> GAS a 25 °C



No reacciona, actúa como superficie para que sucedan las reacciones de oxidación o reducción del Hidrógeno en función de cuál sea el electrodo al que se conecta.



# Potenciales de electrodo estándar



Al poner en contacto estos dos electrodos se observa:

- El electrodo de Zn pierde masa → Zn se oxida (ánodo)
- Se desprende H<sub>2</sub> en el electrodo de H<sub>2</sub> → H se reduce (cátodo)
- El potencial que indica el voltímetro es 0,76 V

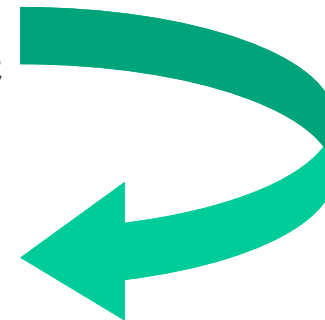


# Potenciales de electrodo estándar

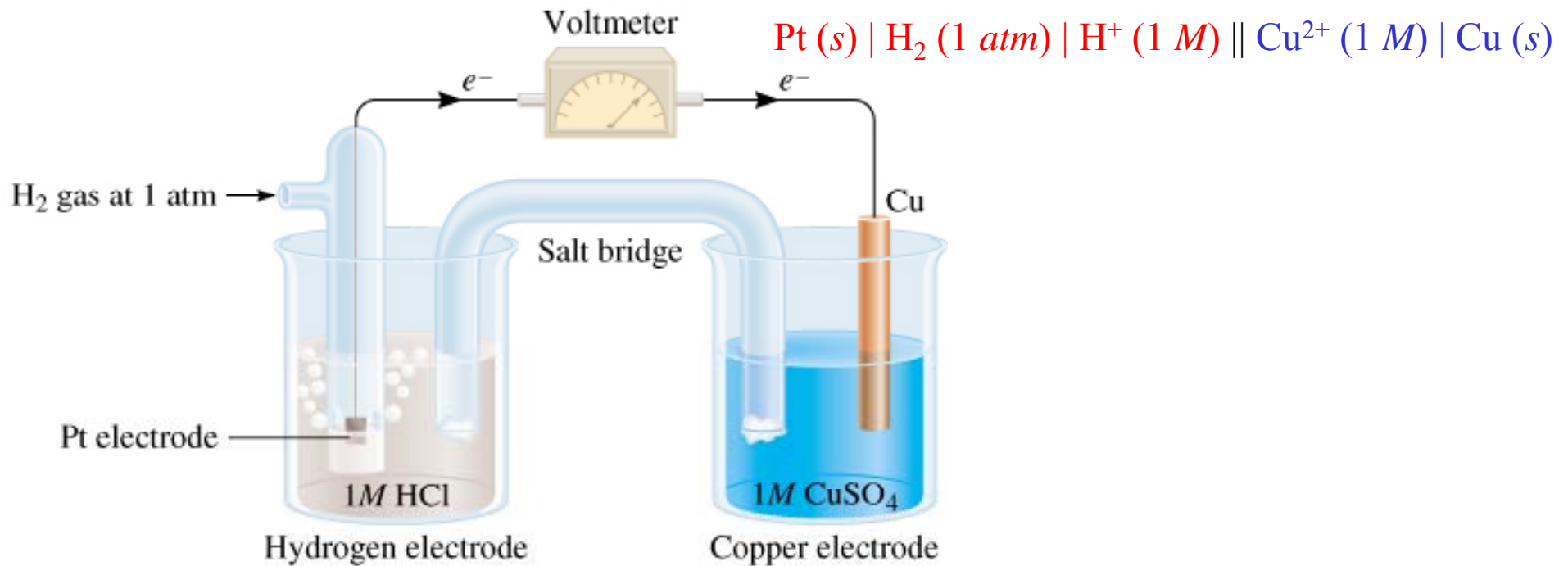


$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cat.}}^{\circ} - E_{\text{Anodo}}^{\circ} = E_{\text{H} / \text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{+2}}^{\circ}$$

$$0,76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{+2}}^{\circ}$$



# Potenciales de electrodo estándar



$$E_{cell}^0 = 0.34 \text{ V}$$

## Potenciales de electrodo estándar



$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cat.}}^{\circ} - E_{\text{Anodo}}^{\circ} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{H}/\text{H}^{2+}}^{\circ}$$

$$0,34 \text{ V} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - 0$$

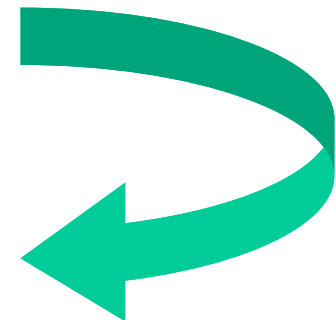


TABLA 21.1 Potenciales estándar de electrodo (reducción) a 25 °C

| Semirreacción de reducción  | $E^\circ, V$ |
|---|--------------|
| <b>Medio ácido</b>  |              |
| $F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$  | +2,866       |
| $O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$                     | +2,075       |
| $S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$                         | +2,01        |
| $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$                        | +1,763       |
| $MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$         | +1,51        |
| $PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$            | +1,455       |
| $Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$                                      | +1,358       |
| $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$ | +1,33        |
| $MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$            | +1,23        |
| $O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$                            | +1,229       |
| $2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$           | +1,20        |
| $Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$                                      | +1,065       |
| $NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$                | +0,956       |
| $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$  | +0,800       |
| $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$                                   | +0,771       |
| $O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$                           | +0,695       |
| $I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$  | +0,535       |
| $Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$                                       | +0,340       |
| $SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l) + SO_2(g)$           | +0,17        |
| $Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$                                 | +0,154       |
| $S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2S(g)$                                | +0,14        |
| $2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$  | 0            |
| $Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$                                       | -0,125       |
| $Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$                                       | -0,137       |
| $Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$                                       | -0,440       |
| $Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$                                       | -0,763       |
| $Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$                                       | -1,676       |
| $Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$                                       | -2,356       |
| $Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$  | -2,713       |
| $Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ca(s)$                                       | -2,84        |
| $K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$  | -2,924       |
| $Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$  | -3,040       |
| <b>Medio básico</b>   |              |
| $O_3(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + 2 OH^-(aq)$                    | +1,246       |
| $OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$               | +0,890       |
| $O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$                           | +0,401       |
| $2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$                           | -0,828       |

## EJEMPLOS 2 Y 3

### Aplicaciones del potencial de electrodo:

- f.e.m de la pila
- constante de equilibrio
- pH
- productos de solubilidad

## Relación entre $E_{\text{cel}}$ , $\Delta G$ y $K_{\text{eq}}$

- La celda realiza un trabajo denominado trabajo eléctrico.

$$\omega_{\text{elec}} = -nFE_{\text{cel}}$$

- Movimiento de cargas eléctricas.

- Constante de Faraday,  $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$ .

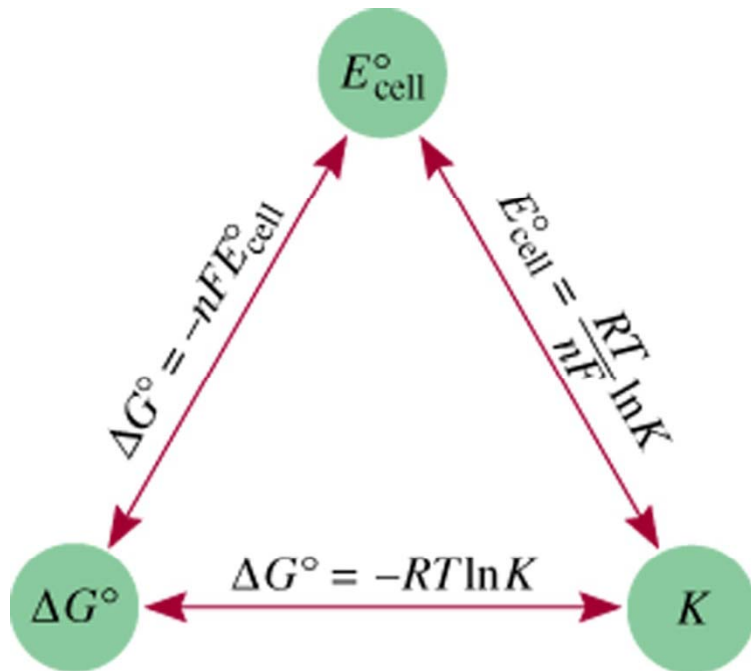
$$\Delta G = -nFE_{\text{cel}}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln Q$$



$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cel}}^{\circ} \quad \longrightarrow \quad \Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE_{\text{cel}}^{\circ}$$

# Relación entre $E_{\text{cel}}$ , $\Delta G$ y $K_{\text{eq}}$



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

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

*Ecuación de Nernst*

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

**Condiciones distintas de las normales**

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}{n (96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})} \ln K$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \longleftrightarrow E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

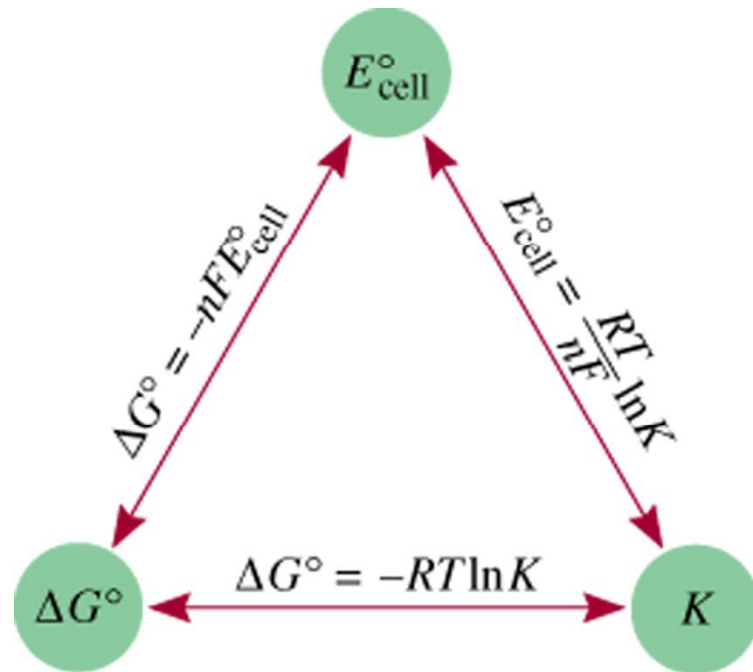
## *Cambio Espontáneo*

$\Delta G < 0$  para el cambio espontáneo.

➔ Por tanto,  $E^\circ_{\text{cel}} > 0$  porque  $\Delta G^\circ_{\text{cel}} = -nFE^\circ_{\text{cel}}$ .

- $E^\circ_{\text{cel}} > 0$ . La reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido directo para las condiciones indicadas.
- $E^\circ_{\text{cell}} = 0$ . La reacción está en equilibrio para las condiciones indicadas.
- $E^\circ_{\text{cell}} < 0$ . La reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido inverso para las condiciones indicadas.

# Cambio Espontáneo



$$E^0 = 0 \not\Rightarrow [ ] = 0$$

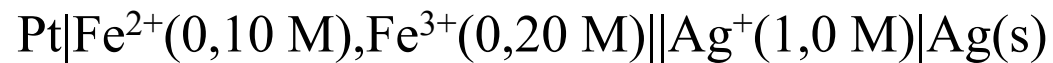
| $\Delta G$ | $K$         | $E^0_{\text{celda}}$ | Condiciones reacción |
|------------|-------------|----------------------|----------------------|
| Negativa   | $>1$        | positiva             | Espontánea           |
| 0          | $\approx 1$ | 0                    | Equilibrio           |
| Positiva   | $<1$        | Negativa             | No espontánea        |



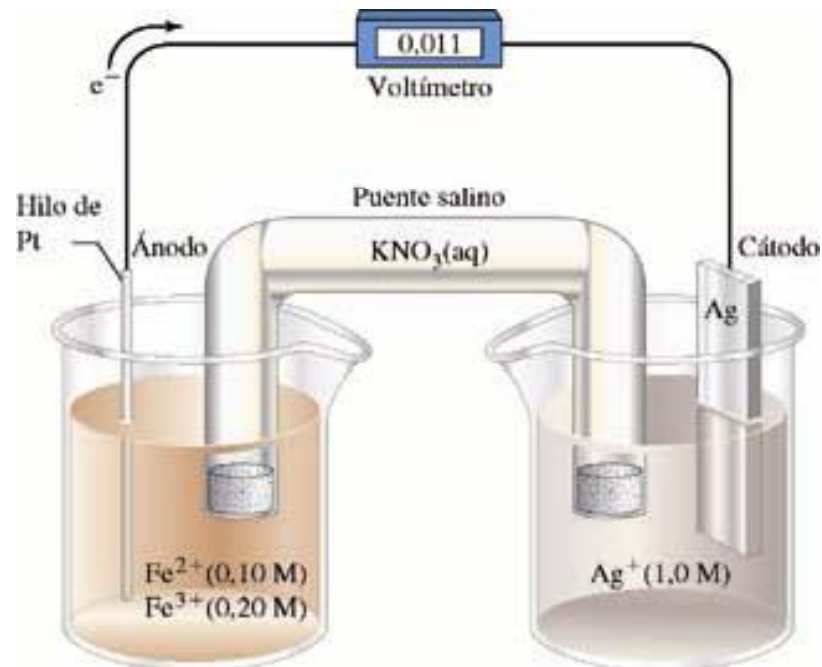
# Ejemplo

Aplicación de la ecuación de Nernst para determinar  $E_{\text{cel}}$ .

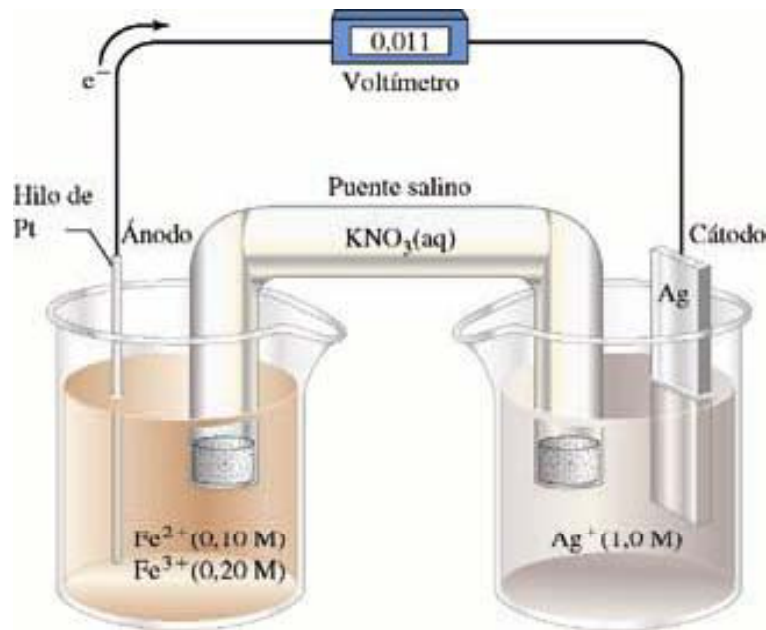
¿Cuál es el valor de  $E_{\text{cel}}$  para la pila voltaica representada en la siguiente figura y cuyo diagrama se da a continuación?



**EJEMPLO 4**



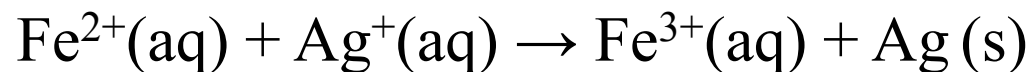
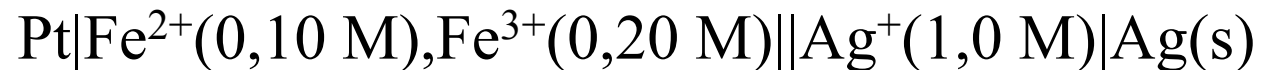
## Ejemplo



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{cel}} = 0,029 \text{ V} - 0,018 \text{ V} = 0,011 \text{ V}$$



# 11.4

## Celdas de concentración.

## Celdas de Concentración

Son pilas formadas por un ánodo y un cátodo del mismo material pero diferente concentración de iones.

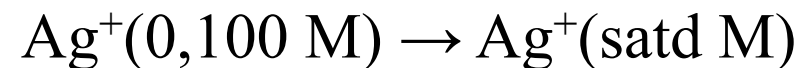
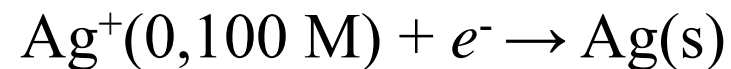
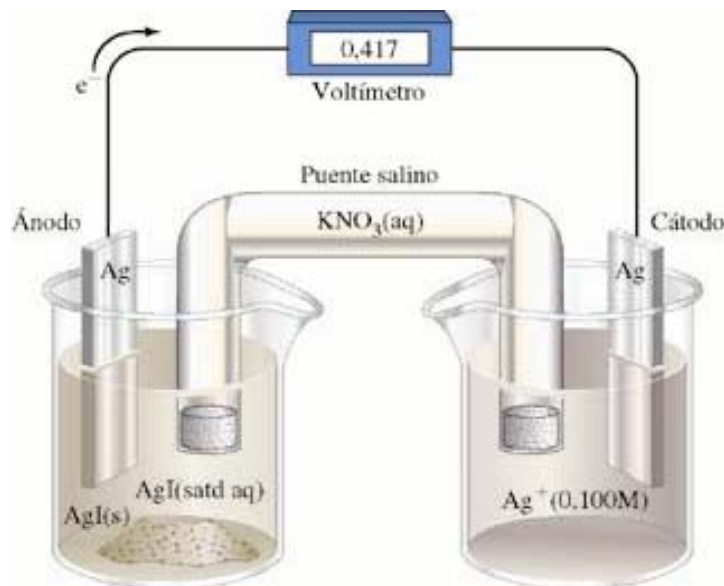


$E^0_{\text{cel}} = 0$  pero existe diferencia de potencial debido a las concentraciones distintas

$$E = E^0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+} (\text{c1 M})]}{[\text{Zn}^{2+} (\text{c2 M})]}$$

Proceso espontáneo en el sentido en el que se diluye la disolución más concentrada, mientras que la disolución diluida se hace más concentrada ( Similar a **mezcla de dos concentraciones**)

# Medida de $K_{sp}$



*Utilización de una célula voltaica para determinar  $K_{sp}$  de un soluto poco soluble.*

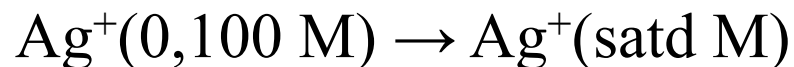
# Ejemplo

*Utilización de una célula voltaica para determinar  $K_{sp}$  de un soluto poco soluble.*

Calcule  $K_{sp}$  para el AgI con los datos suministrados para la reacción.



*Representemos por  $x$  el valor de  $[\text{Ag}^+]$  en una disolución saturada de yoduro de plata:*



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{satd AgI}}}{[\text{Ag}^+]_{0,10 \text{ M disol}}}$$

# Ejemplo

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ v}}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{satd AgI}}}{[\text{Ag}^+]_{0,10 \text{ M disol}}}$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ v}}{n} \log \frac{x}{0,100}$$

$$0,417 = 0 - \frac{0,0592 \text{ v}}{1} (\log x - \log 0,100)$$

$$\log x = \log 0,100 - \frac{0,417}{0,0592} = -1 - 7,04 = -8,04$$

En una disolución saturada de AgI las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{I}^-$  son iguales

$$x = 10^{-8,04} = 9,1 \times 10^{-9} \longrightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Ag}][\text{I}] = x^2 = 8,3 \times 10^{-17}$$

# 11.5

## Tipos de pilas.



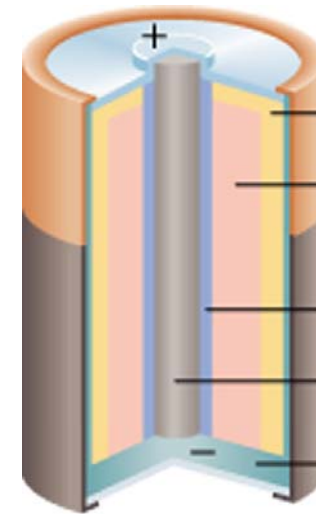
## Tipos de Pilas Electroquímicas

- \* **Pilas primarias o no recargables** Reacción no es reversible.
  - pilas secas
  - pilas alcalinas
  
- \* **Pilas secundarias o recargables** Reacción reversible (Electricidad)
  - Acumuladores plomo
  - Baterías mercurio
  - Baterías litio en estado sólido
  - Pilas de Niquel
  - Celda de combustible H-O

# Pilas Primarias

## *Pila seca: Pila de Leclanché*

(1860)



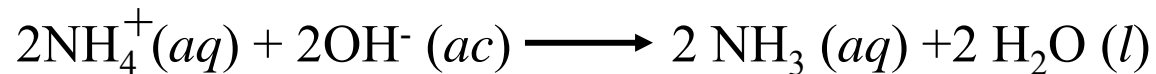
Separador de papel

Pasta húmeda de  
 $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Capa de  $\text{MnO}_2$

Cátodo de grafito

Ánodo de Zn



BARATA PERO SE E DISMINUYE RÁPIDAMENTE

$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\text{pH en el cátodo} \\ \text{Zn}^{2+} \text{ en el ánodo} \\ \text{Zn se disuelve en electrolito} \end{array} \right.$

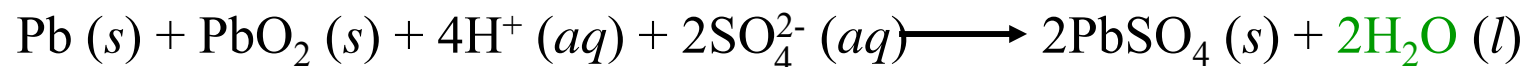
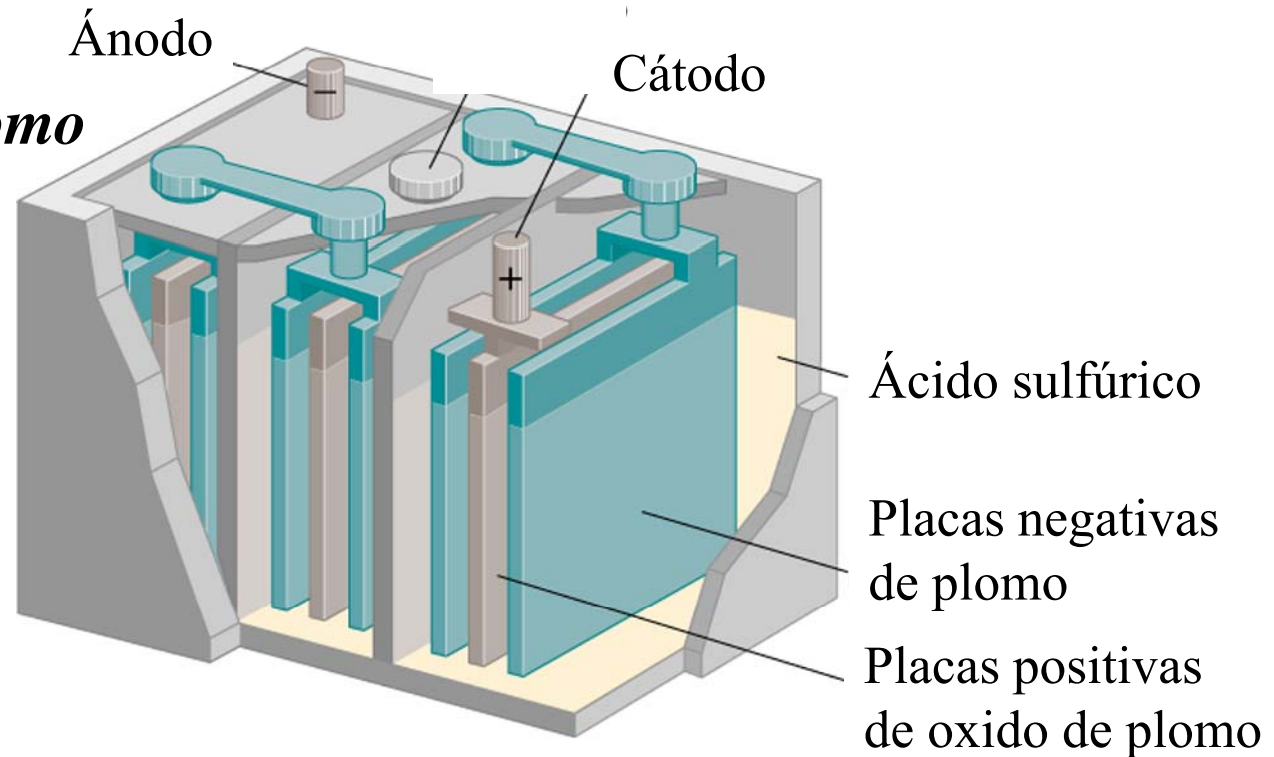
SOLUCIÓN: Pilas alcalinas (Sustituye  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por  $\text{NaOH}$ )

# Pilas Secundarias

## *Batería o acumulador de plomo*

Varias células unidas en  
serie

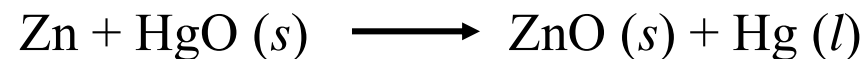
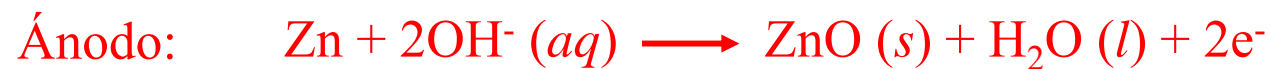
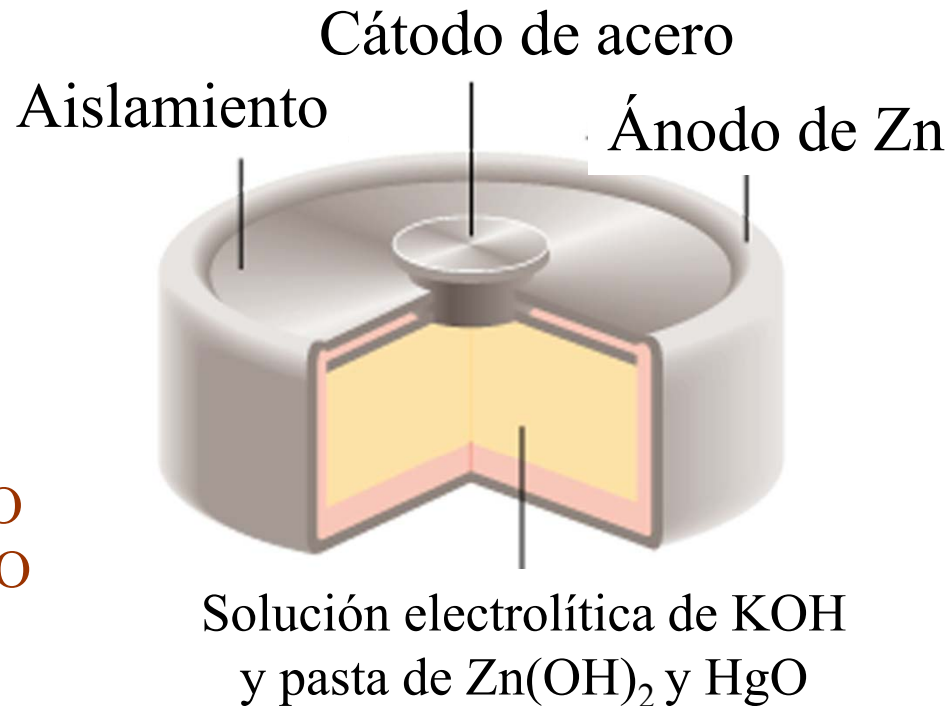
La típica batería de 12 V  
6 células X 2V.



# Pilas Secundarias

## *Batería de mercurio*

- CARAS
- PEQUEÑAS Y ELEVADA CAPACIDAD
- E NO VARÍA CON EL USO
- RECARGABLES PERO NO RENTABLE



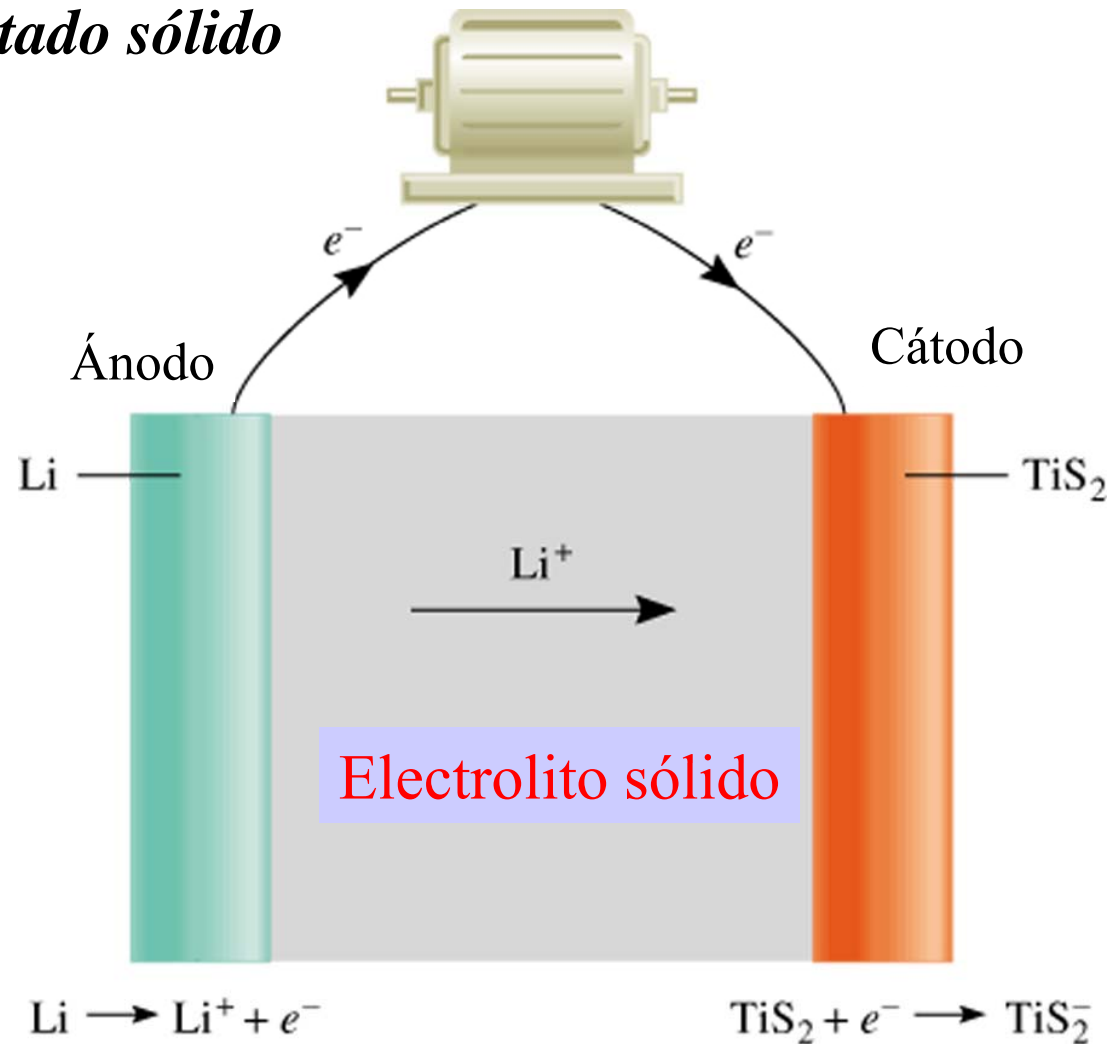
# Pilas Secundarias

## *Batería de Litio en estado sólido*

E superiores a 3 V

Poca duración

¿Futuro?



# Pilas Secundarias

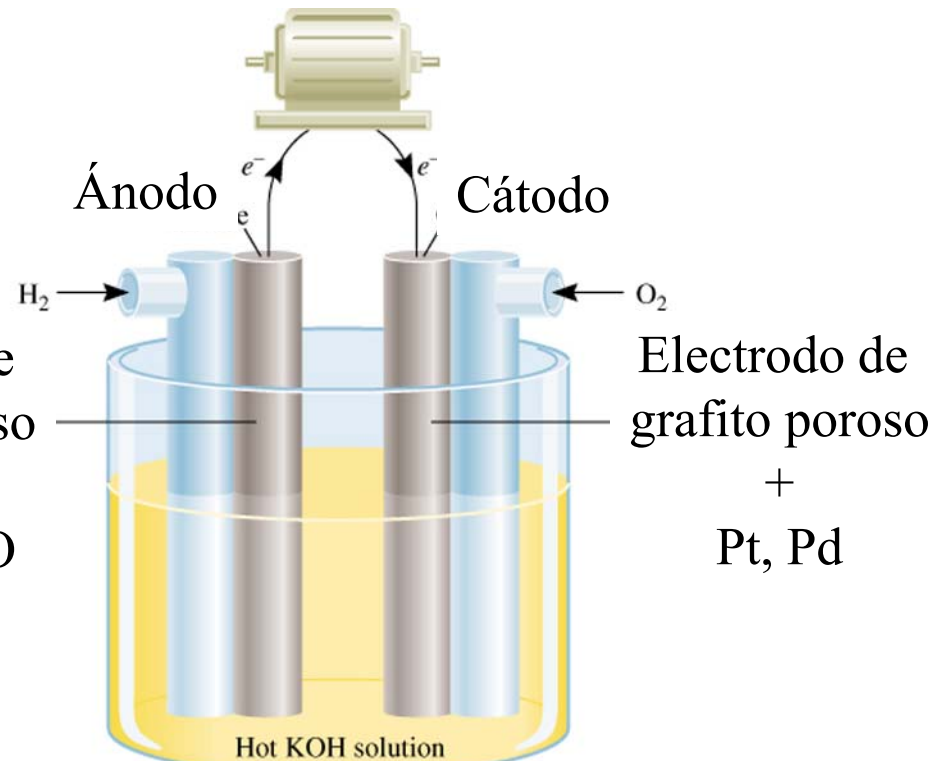
Pilas voltaicas con los constituyentes fuera de la pila

## Celdas de combustible



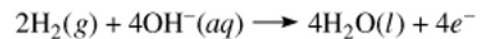
Transformador de E

Electrodo de grafito poroso  
+  
Pt, Ag, CoO

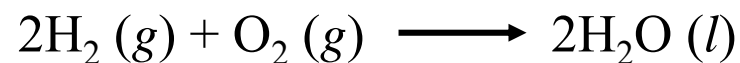
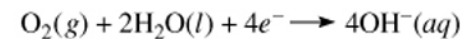


$E_{\text{química}} \rightarrow \text{Electricidad}$

Oxidation



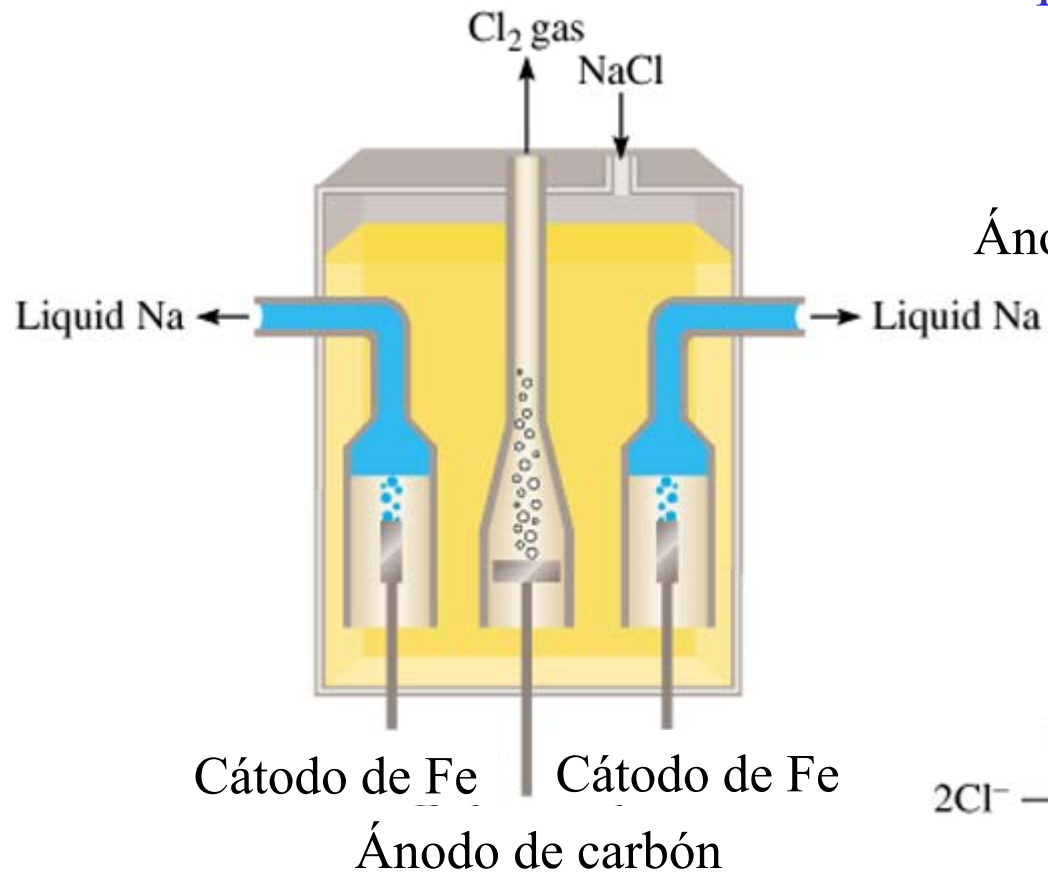
Reduction



# 11.6 Electrolysis

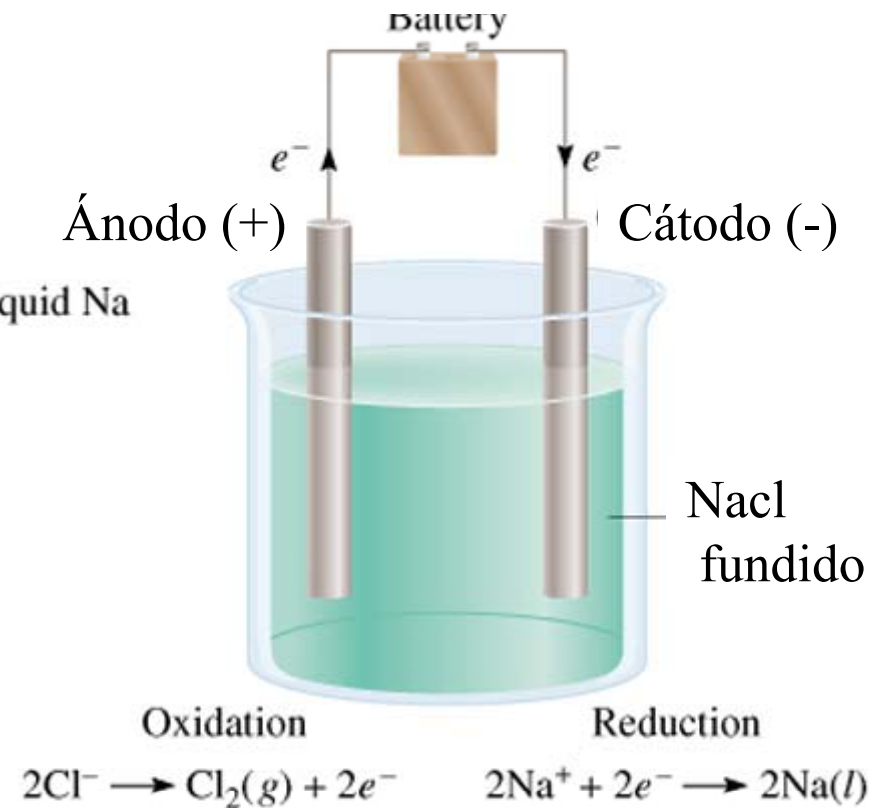
# Electrolisis

Es el proceso en el cual la energía eléctrica se usa para que una reacción no espontánea tenga lugar.



*Celda de Downs*

## Hidrólisis del NaCl fundido





# Electrolisis

## Hidrólisis del H<sub>2</sub>O

El H<sub>2</sub>O no se descompone en un vaso a 25!!!!



11.7  
Leyes de Faraday.

# Leyes de Faraday

1. La cantidad de sustancia que se oxida en el ánodo o que se reduce en el cátodo es proporcional a la cantidad de electricidad que Atraviesa la celda.
2. Durante la electrolisis un Faraday de electricidad reduce y oxida un equivalente de agente reductor y oxidante.

$$N_{\text{eq}} = \frac{I \cdot t}{F}$$

$$1 \text{ mole } e^- = 96,500 \text{ C}$$

11.8

Valoraciones redox

- ❖ **Valoración:** Determinación de la concentración de una disolución a valorar por medio de una disolución valorada. La especie cambia de color durante la valoración.

En el punto de equivalencia se cambia el color.

Numero equivalentes oxidante = Numero de equivalentes de reductor

$$N_{\text{ox}} * V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} * V_{\text{red}}$$

$$v_{\text{ox}} M_{\text{ox}} V_{\text{ox}} = v_{\text{red}} M_{\text{red}} V_{\text{red}}$$

# 11.9 Corrosión

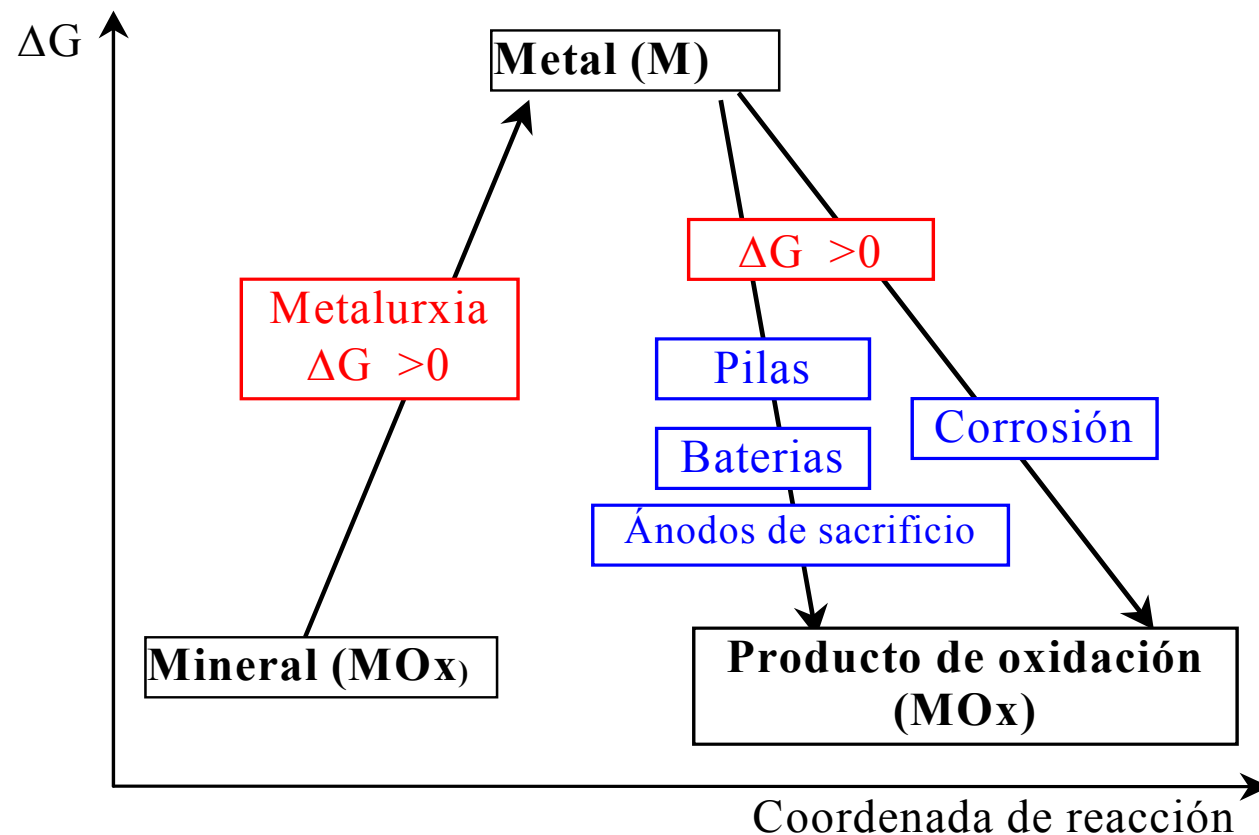


# Corrosión

Degradación o deterioro de un material en **un/por un** determinado medio.



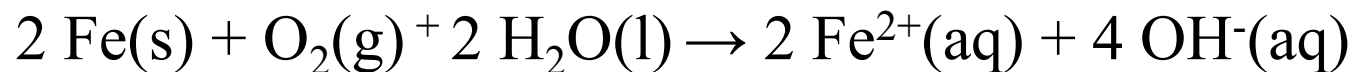
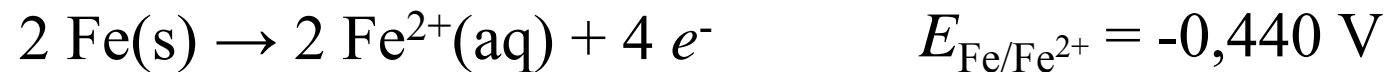
La **Corrosión** es una reacción **interfacial** irreversible de un material con su medio ambiente, que implica un consumo del material o una disolución en el material de algún constituyente del medio.



# Corrosión

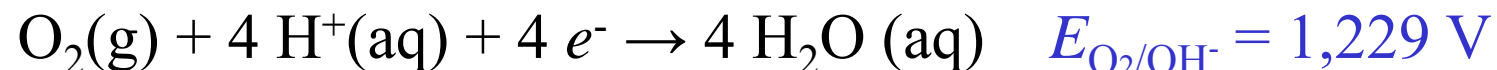
## Células voltaicas no deseadas

*En disolución neutra:*



$$E_{\text{cel}} = 0,841 \text{ V}$$

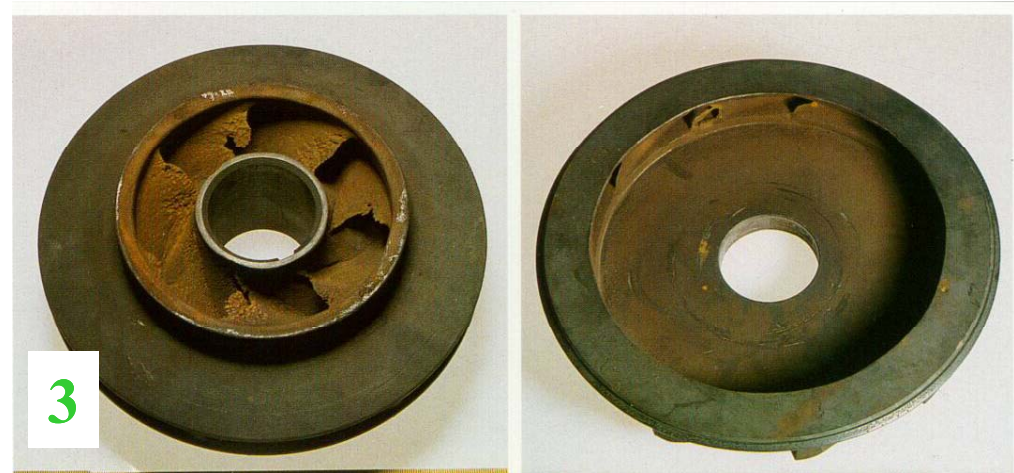
*En disolución ácida:*





# Corrosión

La corrosión genera grandes pérdidas económicas en campos tan diversos como:



- 1. Ingeniería civil
- 2. Industria Química e naval
- 3. Hidráulica
- 4. Fontanería



# Corrosión

## Pérdidas:

### Indirectas

- Paradas de producción (p.e. en calderas)
- Pérdida de producto (canalizaciones)

### Directas

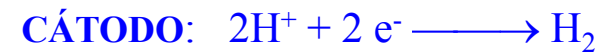
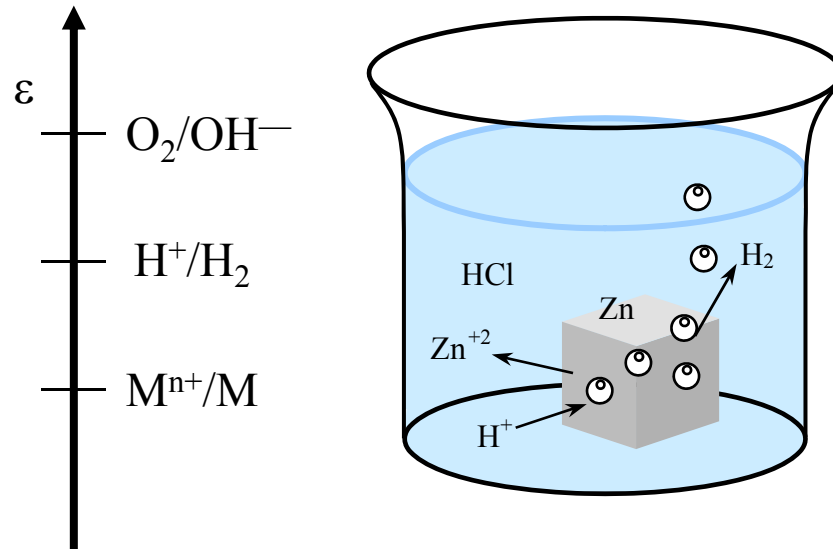
- Pérdida de producto por contaminación.
- Pérdida de rendimiento del proceso.
- Pérdidas por sobredimensionamiento.
- Pérdidas por accidentes/lesiones (personas, medio ambiente)

## Importancia social y medioambiental:

- ◆ Representa una carga financiera importante para las empresas.
- ◆ Representa una pérdida importante de recursos naturales: 10-12% de la producción mundial de acero se pierde por corrosión
- ◆ Gasto energético asociado al anterior ⇒ contaminación.
- ◆ Provoca daños materiales y de vidas humanas.

# Corrosión

Los metales no nobles no son estables en medios acuosos ácidos o en presencia de oxígeno.

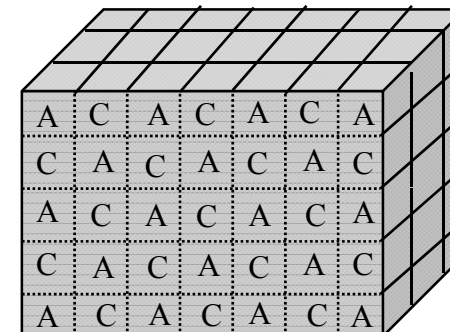


La pila de corrosión se forma porque en los metales hay:

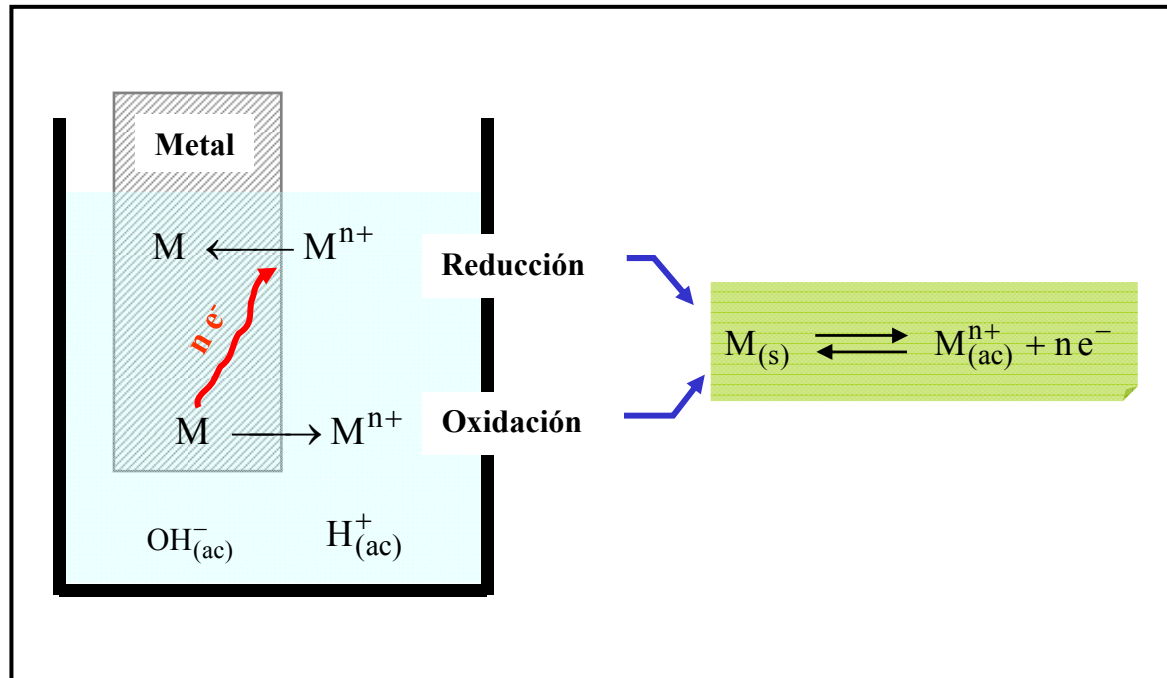
**ZONAS ANÓDICAS:** Zonas dónde se produce la oxidación, es decir, dónde el metal tiene mayor tendencia a oxidarse. Se deben a la presencia de impurezas, defectos estructurales, etc.

**ZONAS CATÓDICAS:** Zonas resistentes a la corrosión dónde tiene lugar la reducción

En un metal puro, las zonas anódicas y catódicas se reparten alternativamente de forma homogénea



# Pilas de Corrosión



Existe un valor de la concentración de  $M^{n+}$  por debajo del cual el metal no se oxida (corroe)  $\rightarrow [M^{n+}]_e$

En el equilibrio:  $\Delta G = 0$  y  $\varepsilon = 0$

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{nF} \text{Ln} [M^{n+}]_e$$

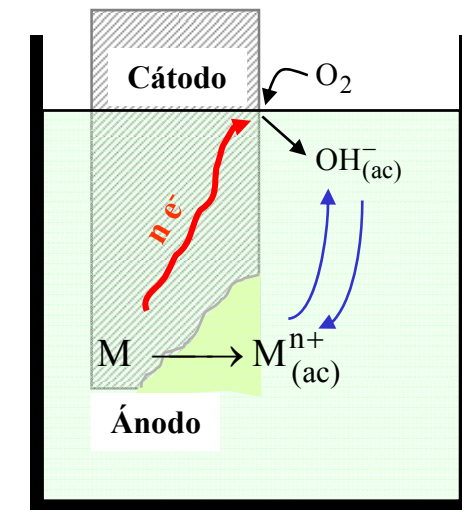
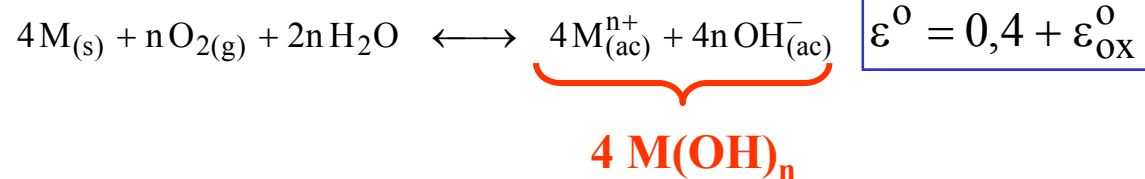
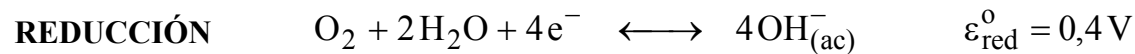
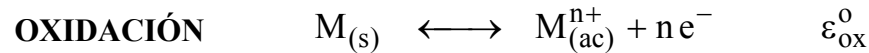
$$[M^{n+}]_e = \text{Exp} \left( \frac{nF\varepsilon^0}{RT} \right)$$

Si  $[M^{n+}] > [M^{n+}]_e \rightarrow \varepsilon > \varepsilon^0$  y el metal se oxida

Si  $[M^{n+}] < [M^{n+}]_e \rightarrow \varepsilon < \varepsilon^0$  y el metal no se oxida

$$[M^{n+}]_{\text{límite}} = 10^{-6} \text{ M}$$

# Pilas de Corrosión

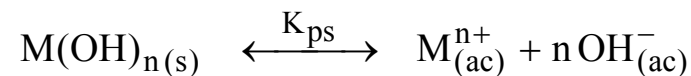


POTENCIAL  
DE  
CORROSIÓN

$$\epsilon = \left(0,4 + \epsilon_{ox}^{\circ}\right) - \frac{2,3RT}{4nF} \log \frac{[M^{n+}]^4 [OH^{-}]^{4n}}{P_{O_2}^n}$$

A medida que aumentan  $[M^{n+}]$  y  $[OH^{-}]$  el potencial,  $\epsilon$ , se hace menor  $\rightarrow$   $\epsilon$  podría alcanzar un valor 0 y la corrosión finalizaría

- Se forman hidróxidos metálicos insolubles y cuya **solubilidad = f(pH)**



- A partir de un cierto pH las concentraciones de  $M^{n+}$  y de  $OH^{-}$  permanecen constantes y el potencial no cambia  $\rightarrow$  La corrosión continúa hasta que se disuelve todo el metal

# Tipos de Corrosión

## 1. Corrosión Uniforme: Afecta por igual a todas las partes del metal

- Las zonas anódicas y catódicas se alternan a lo largo del metal
- No es peligrosa

## 2. Corrosión Localizada: El metal solamente se corroe en ciertas zonas.

Las zonas anódicas y catódicas se concentran en partes específicas del metal

### Causas

Existencia de defectos estructurales en el metal

Exposición del metal a ambientes muy agresivos

### Tipos

Corrosión por PICADURAS

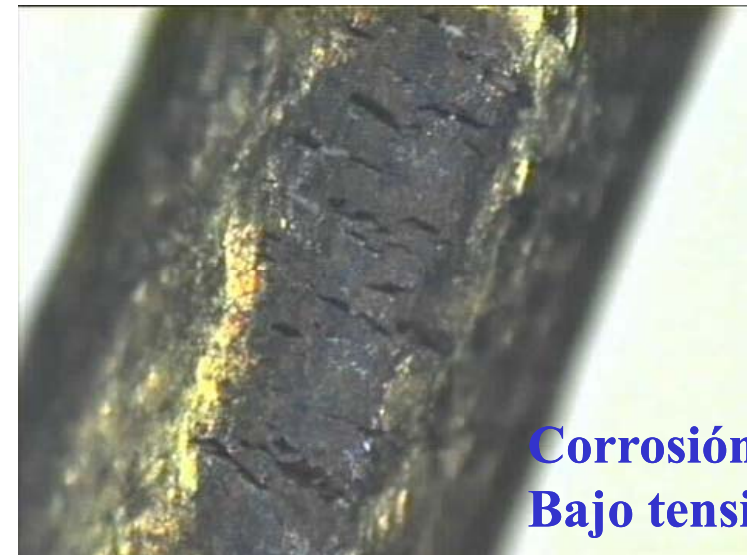
Corrosión CAVERNOSA

Corrosión INTERGRANULAR

Corrosión GALVÁNICA

Corrosión BAJO TENSIÓN

# Tipos de Corrosión



# Métodos de lucha contra la Corrosión

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Cambio de materiales     | Cambio completo o parcial de los materiales empleados  |
| Cambios en el medio      | Modificación del pH o cambio completo del medio  |
| Películas barrera        | Orgánicas (pinturas, recubrimientos)<br>Inorgánicas metálicas (electrodepósitos, galvanizados,...)<br>Inorgánicos no metálicos |
| Técnicas electroquímicas | Protección anódica, protección catódica, ánodos de sacrificio.   |
| Diseño                   | Adaptar el material y el diseño de piezas al medio: temperatura, velocidad, pH, facilidad de recambio, ...                     |





**Equilibrio Químico (IV):  
Oxidación - Reducción**