

G13D. ELECTROQUÍMICA. CORROSIÓN

NOTA: Al final de la sección G13. ELECTROQUÍMICA se encuentra una tabla de potenciales de reducción estándar que pueden utilizar para resolver los ejercicios de la guía.

- 1) Dados los siguientes metales: cobre, estaño, hierro, magnesio, oro, plata y zinc.
 - a) Estimar cuál de los metales se oxida más fácilmente y cuál de los respectivos iones se reduce más fácilmente. Ordenar la serie de metales en orden decreciente, desde el metal “más noble” al “menos noble”.
 - b) Asumiendo condiciones de reacción estándar, identificar que metales de la serie pueden oxidarse espontáneamente frente a un medio que contiene oxígeno y agua a un pH cercano a la neutralidad.
 - c) Elegir un par de elementos de la serie y representar mediante un esquema la corrosión frente al oxígeno y la humedad del aire de un sistema compuesto por los dos metales en contacto directo. Identificar en el esquema las zonas anódica y catódica, la marcha de iones y de electrones y las reacciones que se producen.
 - d) Sabiendo que la fenolftaleína tiene un color rosado/fucsia en medio básico, indicar como podría emplear este indicador para identificar una de las semirreacciones producidas.
- 2) Se tiene un sistema compuesto por una chapa de hierro sobre la que se coloca un tornillo de cobre.
 - a) Mostrar mediante un esquema la corrosión del sistema frente al oxígeno y la humedad del aire, identificando las zonas anódica y catódica, la marcha de iones y de electrones y las reacciones que se producen.
 - b) Identificar de qué manera se modificaría el esquema si en lugar de un tornillo de cobre se coloca un tornillo de zinc.
- 3) Se desea estudiar en el laboratorio el fenómeno de corrosión rápida del hierro por formación de un par hierro-cobre sumergido en agua salina que contiene oxígeno disuelto. Para observar el fenómeno se empleó un alambre de hierro arrollado alrededor de una varilla de cobre.
 - a) Escribir las ecuaciones de las semirreacciones anódica y catódica que ocurren en el sistema.
 - b) Explicar cómo pueden reconocerse los iones producidos en el ánodo y el cátodo empleando soluciones de fenolftaleína y de ferricianuro de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$).
 - c) Escribir la ecuación iónica de la reacción producida con el último reactivo mencionado en b).
- 4) Se tiene una pieza plana de hierro sobre la que se deposita una gota de agua a $pH > 4,3$.
 - a) Escribir las ecuaciones de las semirreacciones anódica y catódica que ocurren en el sistema.
 - b) Dibujar un esquema de la corrosión de la pieza considerando las diferencias de aireación que se presentan en el sistema. Indicar la circulación de electrones y de iones.
 - c) Explicar cómo se podrían reconocer los iones formados en el ánodo y cátodo.
- 5) Una chapa de hierro de superficie total de $1\ m^2$ sumergida en agua de mar ha sufrido una pérdida promedio de su espesor de 1 mm por cara al cabo de dos años de exposición. La densidad del hierro

es 8 g/cm^3 y se supone que no ocurre otra reacción de corrosión más que la oxidación de hierro metálico a hierro (II).

- a) Calcular la masa de hierro perdida por corrosión.
- c) Calcular la intensidad media de la corriente de corrosión.
- 6) Enumerar las condiciones que debe reunir la película de óxido de un metal para que resulte protectora.
- 7) Para cada caso, ilustrar mediante un esquema una instalación donde ocurren las siguientes formas de protección catódica:
 - a) Protección por conexión con ánodo de sacrificio.
 - b) Protección por aplicación de una fuente de corriente.
- 8) Para cada caso, indicar mediante un esquema las zonas anódica y catódica, la marcha de iones y de electrones y las reacciones que se producen en las siguientes situaciones:
 - a) Una chapa de zinc con remaches de cobre y rodeada por una atmósfera de vapor de agua en presencia de oxígeno.
 - b) Un termotanque de hierro lleno de agua ácida, cuya carcasa está conectada mediante un alambre a un trozo de magnesio.
 - c) Un clavo de acero doblado en el medio que se deja reposar sobre el césped húmedo de un patio exterior.
- 9) Un medio compuesto por agar-agar (gelatina) en agua, NaCl y gotas de una solución de ferricianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) y de fenolftaleína se reparte en dos placas de Petri. En cada una de las placas se colocan dos piezas metálicas en contacto, correspondientes a las siguientes cuplas:
 - i) Fe/Zn
 - ii) Fe/Sn

Al cabo de cierto tiempo, se observa en ambas placas que la región que se encuentra en las proximidades de uno de los metales se colorea de rosa/fucsia.

a) Escribir las ecuaciones de las semirreacciones anódica y catódica que tienen lugar en cada par metálico. Identificar a qué se debe la coloración rosa/fucsia y sobre qué metal se produce.

b) Identificar qué otros productos pueden reconocerse al cabo de la reacción.

A partir de las reacciones planteadas en los dos ítems anteriores:

c) Explicar qué sucede con el Fe cuando se perfora una chapa de Fe galvanizada con Zn (el galvanizado más común consiste en depositar una capa de Zn, sobre una lámina de Fe).

d) Explicar qué sucede con el Fe cuando se perfora una lámina de hojalata (La hojalata es un acero de muy bajo espesor recubierto en ambas caras por una capa de estaño aplicada mediante un proceso electrolítico).

- 10) En una experiencia de laboratorio se sumerge en agua de mar una esfera de hierro de 20 cm de radio y densidad de 8 g/cm^3 . Al cabo de un año, el bloque sufre un proceso de corrosión uniforme en toda su superficie, afectando 1 mm de su espesor. Luego de un análisis químico, se detecta que el hierro de la esfera se oxida tanto a ion ferroso como a ion férrico, en una relación de 60% a 40%

respectivamente. La intensidad media de corriente eléctrica se puede considerar constante durante el tiempo que se estudia el proceso de corrosión.

- a) Determinar la masa de hierro que pierde la esfera.
- b) Determinar la intensidad media de corriente eléctrica durante el proceso de corrosión.
- c) Determinar la masa de magnesio que debería conformar un ánodo de sacrificio para producir una protección catódica de la esfera en el período de un año y medio.
- 11) Un pilar de hierro de un puente se encuentra apoyado sobre el fondo de un río. Para evitar su corrosión se lo protege soldándole una barra de magnesio mediante un hilo de cobre. La corriente media que fluye entre ambos metales es de 0,2 A.

 - a) Escribir las ecuaciones de las semirreacciones anódica y catódica.
 - b) Realizar un esquema del pilar y la barra de magnesio, indicando las zonas anódica y catódica, la marcha de iones y de electrones y las reacciones.
 - c) Determinar la masa de magnesio que se debería colocar si se desea que el pilar de hierro no sufra un proceso de corrosión durante 10 años.
 - d) Determinar la distancia máxima a la que podrá colocarse la barra de magnesio si la resistencia por unidad de longitud del hilo de cobre es $10^{-3} \Omega/\text{cm}$.
- 12) Un tanque cilíndrico de acero de 1 m de altura y 50 cm de diámetro que se llena con agua aireada hasta un nivel de 60 cm presenta una pérdida de peso debido a la corrosión de 304 g al cabo de 6 semanas. Suponer que la corrosión es uniforme sobre la superficie interior del tanque y que hierro del acero se corroa exclusivamente a hierro (II).

 - a) Escribir las reacciones anódicas y catódicas para la corrosión del tanque.
 - b) Calcular la intensidad de corriente de corrosión.
 - c) Calcular la densidad de corriente implicada en la corrosión del tanque en A/cm^2 .
 - d) Describir y fundamentar al menos dos posibles métodos de protección contra la corrosión del tanque que pudiera utilizar para proteger el tanque.
- 13) Se estudió el proceso de corrosión de la superficie exterior de una cañería de hierro durante un período de 5 años. Las dimensiones de la cañería son 50,25 km de largo y 0,7 m de diámetro y la densidad del hierro que la compone es $7,8 \text{ g}/\text{cm}^3$. La cañería se encuentra enterrada y se estimó que la velocidad de la corrosión fue de $7 \times 10^{-5} \text{ mg}$ de hierro por cada dm^2 de superficie exterior de cañería por cada segundo; esto es $7 \times 10^{-5} \text{ mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{s}$. Se asume que el proceso de corrosión es uniforme y se supone que no ocurre otra reacción de corrosión más que la oxidación de hierro metálico a hierro (II).

 - a) Calcular la velocidad de corrosión en $\text{mm}/\text{año}$ (milímetros de espesor que disminuye el radio de la cañería en un año).
 - b) Calcular la masa de hierro que pierde la cañería en un lapso de 5 años.

Para proteger de la corrosión en el período considerado de 5 años se propone colocar tiras cilíndricas de Zn sobre la cañería. Las tiras de Zn tendrán 2 cm de diámetro y 400 m de largo cada una y se colocarán enrolladas sobre la cañería, separadas una de otra por 250 m, tal como se muestra en el

dibujo. Tanto al inicio como al final de la cañería también se ubica una tira de Zn. La densidad del Zn es de $7,13 \text{ g/cm}^3$.

c) Calcular el número de tiras de Zn que se deben soldar considerando el espaciado propuesto y el largo de la cañería.

d) Determinar si la cantidad de Zn empleado es suficiente para proteger la cañería durante los 5 años suponiendo que la velocidad de corrosión es la misma.



Respuestas:

- 1) a) oro > plata > cobre > estaño > hierro > zinc > magnesio b) se pueden oxidar espontáneamente: cobre, estaño, hierro, zinc, magnesio d) la fenolftaleína puede identificar la reacción catódica:
 $O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$
- 2) a) reacción anódica de oxidación (en el hierro): $Fe(s) \rightarrow Fe^{+2}(ac) + 2 e^-$
 reacción catódica de reducción: $O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$
- 3) a) reacción anódica de oxidación (en el hierro): $Fe(s) \rightarrow Fe^{+2}(ac) + 2 e^-$.
 reacción catódica de reducción (sobre el cobre): $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$. b) la fenolftaleína puede reconocer los OH- producidos en la catódica de reducción y el ferricianuro de potasio puede reconocer los Fe^{2+} producidos en la reacción anódica de oxidación.
 $Fe^{2+}(ac) + [Fe(CN)_6]^{3-}(ac) \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2(s)$
- 4) reacción anódica de oxidación (sobre la zona menos aireada): $Fe(s) \rightarrow Fe^{+2}(ac) + 2 e^-$
 reacción catódica de reducción (sobre la zona más aireada): $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$
- 5) a) $m_{Fe} = 16000\text{ g}$ b) $I_{MEDIA} = 0,871\text{ A}$
- 6) La película debe ser adherente; continua; no porosa; ocupar el mismo volumen que ocupaba el metal que la originó; poder restablecerse por sí misma
- 7) -
- 8) a) reacción anódica de oxidación (en el zinc): $Zn(s) \rightarrow Zn^{+2}(ac) + 2 e^-$.
 reacción catódica de reducción (sobre el cobre): $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$.
 b) reacción anódica de oxidación (en el magnesio): $Mg(s) \rightarrow Mg^{+2}(ac) + 2 e^-$
 reacción catódica de reducción (sobre el hierro): $O_2(ac) + 4 H^+(ac) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$
 c) reacción anódica de oxidación (sobre la zona con tensiones): $Fe(s) \rightarrow Fe^{+2}(ac) + 2 e^-$.
 reacción catódica de reducción (sobre la zona sin tensiones): $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$
- 9) a) par i) Fe/Zn: reacción anódica de oxidación (en el zinc): $Zn(s) \rightarrow Zn^{+2}(ac) + 2 e^-$
 reacción catódica de reducción (sobre el hierro): $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$.
 par ii) Fe/Sn: reacción anódica de oxidación (en el hierro): $Fe(s) \rightarrow Fe^{+2}(ac) + 2 e^-$
 reacción catódica de reducción (sobre el estaño): $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$.
 La coloración rosa/fucsia se debe al reconocimiento de los iones OH^- por la fenolftaleína. La coloración se produce sobre el Fe en i) y sobre el Sn en ii) b) Se pueden reconocer los iones Fe^{2+} a través de la reacción con ferricianuro: $Fe^{2+}(ac) + [Fe(CN)_6]^{3-}(ac) \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2(s)$
- 10) a) $m_{Fe} = 4001\text{ g}$. b) $I_{MEDIA} = 0,44\text{ A}$. c) $m_{Mg} = 2588\text{ g}$
- 11) a) reacción anódica de oxidación (en el magnesio): $Mg(s) \rightarrow Mg^{+2}(ac) + 2 e^-$
 reacción catódica de reducción (sobre el hierro): $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$
 c) $m_{Mg} = 7950\text{ g}$ d) $d_{MAX} = 135\text{ m}$
- 12) a) reacción anódica de oxidación: $Fe(s) \rightarrow Fe^{+2}(ac) + 2 e^-$
 reacción catódica de reducción: $O_2(ac) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$ b) $I = 0,29\text{ A}$
 c) $i = 2,17 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ d) Instalar un ánodo de sacrificio de Mg o una barrera entre el acero y el agua.
- 13) a) $v_{CORROSIÓN} = 0,0283\text{ mm/año}$ b) $m_{Fe} = 122000\text{ kg}$ c) 202 tiras d) la cantidad de Zn si es suficiente (en las tiras hay 2766 kmoles de Zn mientras que la cantidad de Fe que se corroee es 2184 kmoles)

Potenciales estándar de reducción en soluciones acuosas a 25°C

$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,80
$\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,70
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,54
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	0,49
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{HO}^-$	0,098
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	-0,24
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
$\text{Pb SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,25
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-3,03
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05