

Galvanoplastia.

Introducción.

Históricamente, después de la aparición de la pila de Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, en 1800, muchos científicos se dieron a la tarea de estudiar procesos químicos mediante la aplicación de un potencial eléctrico, o bien, mediante el paso de corriente eléctrica, siendo, tal vez, el primer trabajo reportado sobre un proceso químico inducido por corriente eléctrica el que desarrollaron William Nicholson y Anthony Carlisle al separar en hidrógeno molecular y oxígeno molecular al agua. Otro trabajo que resultó fundamental fue desarrollado por William Cruickshank quien, en 1800, depositó cobre metálico al usar la pila de Volta, o bien, el trabajo desarrollado, en 1805, por Luigi Valentino Gasparo Brugnatelli, inventó un proceso mediante el cual conseguía recubrir con oro a otras superficies metálicas mediante la aplicación de un potencial eléctrico. Este proceso químico hoy es conocido como galvanoplastia.

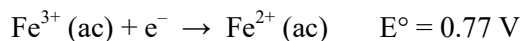
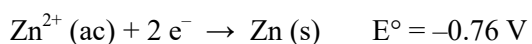
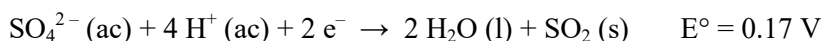
En el campo de las reacciones de reducción y oxidación debe tenerse cuidado, ya que si ésta sucede de forma espontánea, la reacción es electroquímica, pero si requiere de una corriente eléctrica (o de un potencial eléctrico) para que suceda, entonces, es una reacción electrolítica.

En el caso de las celdas electrolíticas, el ánodo es el polo positivo y aquí sucede la oxidación mientras que el cátodo es el electrodo negativo y en el sucede la reducción. Debe tenerse cuidado con la polaridad del electrodo ya que, para celdas electroquímicas, aquellas en donde la reacción química sucede de forma espontánea, el ánodo es el polo negativo y en el sucede la oxidación mientras que el cátodo es el polo positivo y en el sucede la reducción. Observa que independientemente de la polaridad de los electrodos, la reducción sucede en el cátodo y la oxidación en el ánodo.

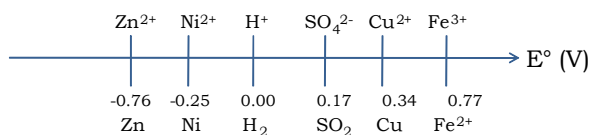
Para conocer el potencial eléctrico que debe de aplicarse a un sistema químico, en donde las especies presentes no reaccionan de forma espontánea, mediante procesos de oxidación y reducción, es necesario apoyarse en una escala electroquímica, la cual es una escala en la que se muestran las reacciones de reducción de diversas especies. Comúnmente, en química, tomamos como referencia el potencial de reducción de la especie $H^+(ac)$, a $pH = 0$, en donde se establece que el potencial es de 0.0 V ; sin embargo, debe tenerse cuidado pues en la práctica, puede emplearse como referencia a cualquier otra especie.



Con base en el potencial de reducción, referido como potencial normal de reducción estándar, se pueden comparar a otras especies para generar la escala electroquímica. A continuación enlistamos algunas especies con su potencial normal de reducción estándar, con base al electrodo de hidrógeno.

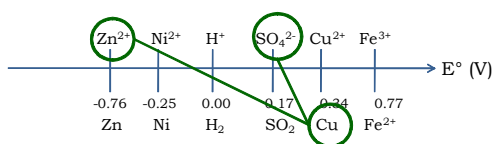


Estos potenciales se acomodan en una lineal, que incrementa a la derecha, en donde, para cada par, se pone a la especie oxidada en la parte superior y a la especie reducida en la parte inferior.



En esta escala, si se puede trazar una línea recta, de pendiente positiva, entre las especies presentes en el medio de reacción, entonces se está en presencia de una reacción espontánea, pero si la recta es de pendiente negativa, entonces la reacción es no espontánea.

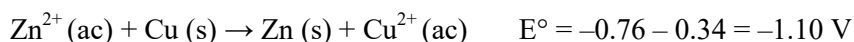
Por ejemplo, pensemos que tenemos una disolución de sulfato de zinc, ZnSO_4 , en agua y que colocamos un trozo de cobre metálico en el interior de la disolución. Si trazamos una línea recta que una a las especies presentes, Cu (s) con $\text{SO}_4^{2-} \text{ (ac)}$ y $\text{Zn}^{2+} \text{ (ac)}$, veremos que todas las líneas rectas son de pendiente negativa, por lo que no habrá reacción termodinámicamente espontánea.



Observa que si hubiese Fe^{3+} en la disolución, este si reaccionaría con el trozo de cobre de forma espontánea.

Por lo que si queremos que suceda una reacción de oxidación reducción, por ejemplo, entre los cationes de zinc y el cobre metálico, para que los cationes de zinc se reduzcan a zinc mientras que el cobre metálico se oxide a cationes de cobre, entonces, deberemos de aplicar un potencial eléctrico externo.

Una forma de aproximar el valor del potencial eléctrico que debe de aplicarse a la celda electrolítica, puede obtenerse mediante la resta de los potenciales normales de reducción estándar, restando al potencial de la especie que se reduce el potencial de la especie que se oxida.



El hecho de que el potencial de celda sea negativo, refiere a que la reacción no es espontánea y deberá de hacerse trabajo eléctrico sobre la celda para que suceda la reacción deseada. Ten presente que, en muchas ocasiones, debe de aplicarse un potencial eléctrico mayor al determinado debido a diferentes procesos fisicoquímicos.

Para el análisis de datos es posible recurrir a la ecuación proveniente de las leyes de Faraday

$$m = \frac{QM}{zF}$$

En donde m representa a la masa del producto, en gramos; Q es la cantidad de carga eléctrica entregada por el electrodo, en coulomb; M es la masa molar de la sustancia generada en el electrodo, en gramo por cada mol; z es el número de electrones involucrados en el proceso de oxidación o reducción; F es la constante de Faraday cuyo valor se puede obtener al multiplicar el número de Avogadro, N_A , por la carga eléctrica fundamental, e , siendo este de 96485.33212 coulomb por cada mol.

Para determinar la cantidad de carga eléctrica que es entregada por el electrodo, es relevante definir si la intensidad de corriente eléctrica es directa o alterna, ya que si es directa, la cantidad de carga eléctrica Q se

obtiene del producto directo entre la intensidad de corriente eléctrica y el tiempo de reacción, pero si es alterna, entonces es requerido integrar, respecto al tiempo, a la intensidad de corriente eléctrica.

Resultados del procedimiento experimental.

Los resultados que mostramos en la tabla 1 corresponden al valor de masa de la placa de cobre que funcionó como ánodo (en donde se produce la oxidación) como función del tiempo.

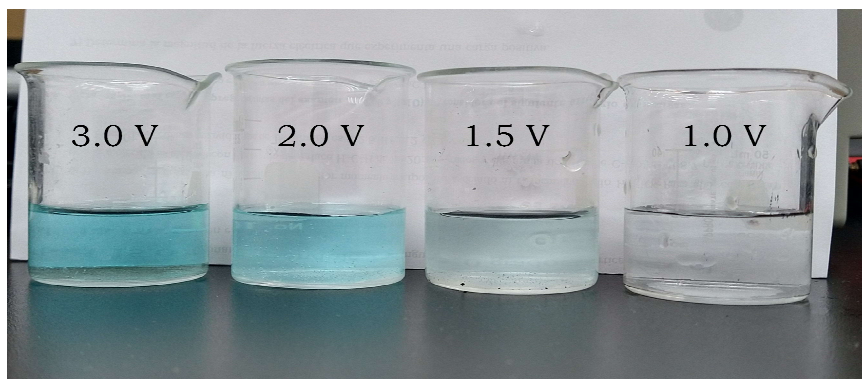
Tabla 1. Masa del ánodo como función del tiempo para diferentes valores de potencial eléctrico aplicado.

Tiempo (t ± 1) minutos	Masa del electrodo (m ± 0.0001) g			
	Potencial aplicado (1.0 ± 0.1) V	Potencial aplicado (1.5 ± 0.1) V	Potencial aplicado (2.0 ± 0.1) V	Potencial aplicado (3.0 ± 0.1) V
0	0.6468	0.4510	0.5384	0.6180
15	0.6467	0.4465	0.5258	0.5978
30	0.6468	0.4434	0.5155	0.5608
45	0.6469	0.4398	0.5068	0.5349
60	0.6469	0.4364	0.4970	0.5062
75	0.6468	0.4324	0.4841	0.4832
90	0.6468	0.4276	0.4727	0.4610
105	0.6466	0.4238	0.4631	0.4379
120	0.6468	0.4204	0.4515	0.4087
135	0.6467	0.4166	0.4389	0.3764
150	0.6468	0.4126	0.4285	0.3484

No se muestran los valores de masa del electrodo que funciona como cátodo (en donde se deposita el zinc metálico después de la reducción) pues al extraer este electrodo de la celda electrolítica, el material depositado se cae, lo cual impide la adecuada determinación de la masa de zinc depositada.

Como puede observarse, cuando el potencial es de (1.0 ± 0.1) V, la masa del electrodo no cambia pues, siguiendo el resultado del potencial necesario que dicta la serie electroquímica, mínimamente, debe aplicarse un potencial eléctrico de 1.1 V para que suceda la reacción.

A continuación mostramos una imagen de las disoluciones al finalizar el experimento (150 minutos) en donde se puede observar la diferencia de color por efecto del potencial eléctrico aplicado por la fuente de alimentación.

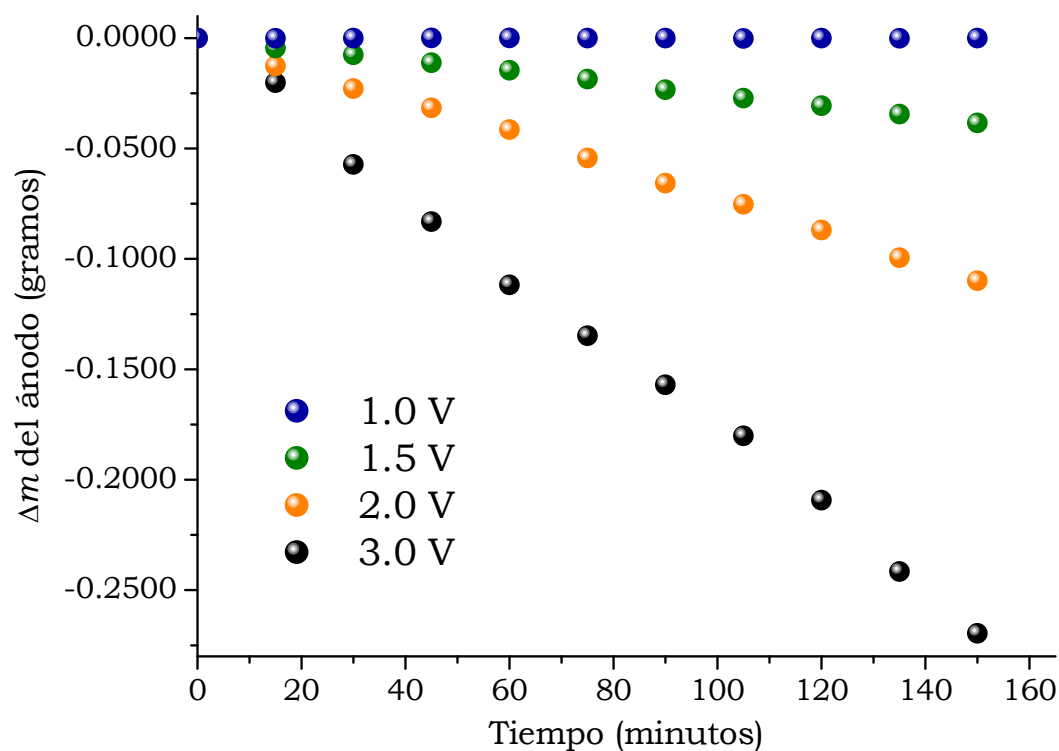


Para analizar el comportamiento de los datos experimentales obtenidos, restaremos a cada valor de masa, la masa inicial del electrodo. De esta forma tendremos el cambio en la masa en el ánodo, Δm , como función del tiempo, tabla 2, para cada uno de los potenciales eléctricos aplicados.

Tabla 2. Diferencia de masa en el ánodo como función del tiempo para diferentes valores de potencial eléctrico aplicado.

Tiempo ($t \pm 1$) minutos	Diferencia de la masa del electrodo ($m \pm 0.0001$) g			
	Potencial aplicado (1.0 ± 0.1) V	Potencial aplicado (1.5 ± 0.1) V	Potencial aplicado (2.0 ± 0.1) V	Potencial aplicado (3.0 ± 0.1) V
0	0.000	0.000	0.000	0.000
15	-0.0001	-0.0045	-0.0126	-0.0202
30	0.0000	-0.0076	-0.0229	-0.0572
45	0.0001	-0.0112	-0.0316	-0.0831
60	0.0001	-0.0146	-0.0414	-0.1118
75	0.0000	-0.0186	-0.0543	-0.1348
90	0.0000	-0.0234	-0.0657	-0.1570
105	-0.0002	-0.0272	-0.0753	-0.1801
120	0.0000	-0.0306	-0.0869	-0.2093
135	-0.0001	-0.0344	-0.0995	-0.2416
150	0.0000	-0.0384	-0.1099	-0.2696

Ahora se puede realizar la gráfica del cambio en la masa en el ánodo, Δm , masa como función del tiempo, en donde, para tener un ajuste adecuado, se eliminó el dato asociado al tiempo cero segundos.



Gráfica 1. Diferencia de masa en el ánodo como función del tiempo para diferentes valores de potencial eléctrico aplicado.

Bibliografía.

- Poveda Ramos, G.; *Dos siglos de electroquímica (1800-2000)*. Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia, 2010.
- Zinola, F.; *Electroquímica Fundamental y Aplicaciones*. Editorial Dirac. Uruguay, 2007.
- Castellan, G. W.; *Fisicoquímica*. Primera edición. Editorial Addison Wesley Iberoamericana. México, 1987.