

# AUTOAPRENDIZAJE EXPERIMENTAL DE CONTENIDOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS AVANZADOS A PARTIR DE MATERIAL DIDÁCTICO ELEMENTAL

María Dolores Alba Carranza, Rafael Alvero Reina, Ana Isabel Becerro Nieto, Miguel Ángel Castro Arroyo, Pablo Chain Villar, Alberto Escudero Belmonte, Santiago Medina Carrasco, Moisés Naranjo Muñoz, Esperanza Pavón González y José María Trillo de Leiva  
Grupo “Química del Estado Sólido”, FQM 212 del PAIDI  
Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Farmacia  
Universidad de Sevilla

## Resumen

Se describe la programación de actividades de autoaprendizaje experimental sobre contenidos científico-técnicos avanzados, a partir de un material didáctico elemental. Dichas actividades se han referido a la asignatura Química del Estado Sólido, correspondiente a la titulación Ingeniería de Materiales, de segundo ciclo, la cual se imparte por primera vez en la Universidad de Sevilla durante el curso 2005-06.

La programación se ha aplicado por sus autores, miembros del Grupo de Investigación FQM 212 del PAI, de carácter multidisciplinar, en un contexto caracterizado por la diversidad de los estudios realizados previamente por los alumnos. Ello ha permitido llevar a cabo su evaluación y presentar los resultados obtenidos.

## Abstract

The programmed activities for the experimental selflearnig of advanced scientific and technological contents are proposed. These activities fit into the subject Solid State Chemistry of the Materials Engineering (University of Seville) which has started the academic year 2005-06.

The proposed activities have already been tested by the authors, which belong to the Andalzian Research Group FQM 212, in a multidisciplinary group of students. This experimental trial has allowed the evaluation of the results.

## 1. CONTEXTO

Los miembros del Grupo FQM 212 de Investigación y Desarrollo Tecnológico,

del Plan Andaluz de Investigación, han programado las enseñanzas de laboratorio de la asignatura *Química del Estado Sólido*, correspondiente a la titulación de segundo

ciclo *Ingeniería de Materiales*, a través de una metodología de autoaprendizaje dirigido y a partir de un material didáctico elemental, disponible para las prácticas de primer ciclo en los Departamentos de Química.

Las enseñanzas prácticas de la titulación mencionada se han iniciado el curso académico 2005-06 en la Universidad de Sevilla, con la misma financiación ordinaria correspondiente a asignaturas preexistentes, las cuales han acumulado el material necesario a lo largo de muchos años. Adicionalmente, los experimentos sobre síntesis, caracterización y medida de propiedades de los sólidos requieren dispositivos muy sofisticados y costosos; sin ellos, el alumno no se aproxima lo suficiente a la comprensión real de los procesos sol-gel, por ejemplo, al estudio de la relación entre estructuras complejas y enlace, o, bien, a la influencia de la composición sobre las propiedades ópticas, u otras, de sistemas con multienlaces químicos.

Otra característica importante del contexto consiste en la diversidad, en cuanto a contenidos y niveles, de los estudios previos realizados por los alumnos que acceden a la titulación de Ingeniería de Materiales. Ello establece diferencias esenciales, incluso respecto de enseñanzas con contenidos procedimentales tan esenciales y generalizados como las matemáticas.

## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

La actividad de innovación docente desarrollada representa la germinación de una idea de los autores surgida con el tiempo de dedicación a la enseñanza: *“la escasez de recursos materiales no conduce necesariamente a una baja calidad, ni la abundancia provee*

*la excelencia; la actitud del profesor, de la cual depende la del alumno, es lo esencial”*. El material didáctico es sólo un elemento de segundo orden que matiza, exclusivamente, el grado de excelencia o deficiencia. La profusa alusión a que la formación inicial de los alumnos es cada vez más baja no es nueva en el tiempo; de ser cierta, hace muchos decenios que la misma hubiese alcanzado el nivel cero de la escala. Se trata de un tópico, cuyo contenido representa la negación del principio fundamental del ejercicio de la enseñanza, en opinión de los autores de este artículo.

La hipótesis inicial para la programación y realización de una docencia de calidad, en el contexto poco favorable descrito, ha consistido en considerar idóneo para ello a un grupo del campo de Química del Estado Sólido, formado por miembros familiarizados con los métodos que pretende generalizar el denominado Espacio Europeo de Enseñanza Superior (EEES) y de composición multidisciplinar, constituido por profesores e investigadores orientados a la Matemática, Física o Química, a la enseñanza universitaria o secundaria.

Los objetivos concretos del proyecto desarrollado han sido: adecuación de los contenidos a la formación heterogénea de los alumnos, adaptación del trabajo de laboratorio al conjunto de conceptos fundamentales de la química moderna del estado sólido y, finalmente, la aplicación de una metodología próxima al programa ECTS (*European Credit Transfer System*).

La viabilidad de la consecución de los anteriores objetivos viene avalada, en parte, por la experiencia alcanzada, hace años, en la aplicación piloto del *Nuffield Science Teaching* y el *Chemical Education Material Study* (CHEM).

Los dos antecedentes citados, uno europeo y otro americano, han sido de mucha utilidad, habiendo servido de base, una vez actualizados, a diversas propuestas concretas de experimentos, adaptados por los autores de este artículo a la ciencia y tecnología de los materiales avanzados. En otras ocasiones, los experimentos que se proponen a continuación son completamente novedosos.

### 3. METODOLOGÍA

Se distingue, a continuación, entre el método de trabajo seguido por los autores para elaborar los experimentos de laboratorio que se proponen, de una parte, y el correspondiente al desarrollo de tales experimentos por los alumnos, durante el curso académico.

El primero no se ha diferenciado de la elaboración del Plan de la asignatura, con el objetivo particular de asociar los contenidos teóricos y prácticos. El temario, junto a otros aspectos del Plan de la asignatura, puede hallarse en el URL: <http://www.us.es/ages>.

La segunda parte de la metodología se refiere a la establecida para los alumnos, en la fase de realización del trabajo de laboratorio por los mismos. Los experimentos orientados a facilitar la comprensión de conceptos propios de la asignatura, se han clasificado en cinco sesiones, cada una de dos jornadas de tres horas. Ello completa las 30 horas, tres créditos tradicionales, dedicadas en el Plan de Estudios vigente a las actividades denominadas prácticas. La primera jornada de cada sesión poseería un carácter bastante más dirigido que la segunda. En la primera, se entrega a cada alumno documentación sobre el conjunto

de experimentos constituyentes de la sesión y se realizarían una parte seleccionada de ellos, de un nivel más básico, pero de forma que introduzcan la totalidad de los temas a tratar.

La segunda jornada de cada sesión debe poseer una determinada naturaleza opcional, pudiendo cambiar la realización concreta en el laboratorio de un alumno a otro. Al mismo tiempo, el alumno debe completar su percepción del concepto, iniciándose en el método científico; es decir, elaborando hipótesis y tratando de comprobarlas experimentalmente. Por ejemplo, si se trata de comprender el estado de agregación denominado *gel*, intermedio según algunos entre los estados sólido y líquido de la materia, de un sólido rígido en una matriz líquida –Van Benmelen–, o nuevo según otros, debe el alumno plantearse: la elasticidad, fluidez, efecto de la dilución o de la temperatura, entre otras propiedades fáciles de medir con el material didáctico a su alcance. Posiblemente, el aparato más complicado ha sido un agitador magnético con placa de calentamiento, del cual existen suficientes ejemplares en el Departamento y se emplean en asignaturas más generales.

En dos de las cinco sesiones se han proyectado a los alumnos, durante el desarrollo de la práctica y asociado a los experimentos, películas diseñadas y realizadas por los autores del artículo, o tomadas de bases de datos externas, acerca de aspectos que por razones, como la escala, requieren instrumentación muy compleja. En otro caso, el motivo ha sido familiarizar al alumno con programas para la resolución de ejercicios sobre estructuras atómicas desde el aula de informática, o desde su casa, fuera de las sesiones regladas. Ello, en una aproximación a la metodología del EEES.

#### 4. CONTENIDOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS, EXPERIMENTOS Y MATERIAL

Los contenidos científicos-técnicos, la descripción de los experimentos y el material más especial requerido de cada una de las sesiones se incluyen y analizaron a continuación. Se hace constar la decisión de los autores de no convertir el trabajo de los alumnos en la ejecución de unas cuantas recetas. La siguiente descripción del contenido experimental de las diversas sesiones no es de estilo tradicional, acercándose a la metodología que se pretende en la próxima incorporación al EEES. La documentación escrita que se entrega a los alumnos antes de cada sesión tiene un grado mayor de detalles, pero su estructura difiere profundamente de la convencional, poco adecuada para el autoaprendizaje.

##### SESIÓN PRIMERA

*ESTADOS DE AGREGACIÓN SINGULARES:  
NO SÓLIDOS, NO LÍQUIDOS*

Diversos estados de agregación de sistemas químicos, simples o compuestos, muestran propiedades tales que no es posible su asociación completa a ninguno de los tres estados tradicionales. De hecho, cuando se trata de observar el orden estructural de corto alcance por espectroscopia de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) de *geles* o *polímeros*, se requieren condiciones y(o) accesorios distintos de los apropiados para sólidos o líquidos. Tales estados han sido descritos como nuevos por algunos e intermedios por otros. A veces, la anisotropía se manifiesta en propiedades propias de los sólidos en una dimensión y de los líquidos en las otras dos, como ocurre con la mo-

dificación esméctica, en los denominados *cristales líquidos liotrópicos*.

En la actualidad, dichos estados de agregación singulares poseen una importancia creciente en la Ciencia e Ingeniería de Materiales, por su utilización directa, o bien como intermedios en la preparación de materiales de elevado consumo; por ejemplo, la *transformación sol-gel* en la producción de cerámicas avanzadas.

Los experimentos seleccionados en esta sesión son: a) preparación y estudio de un gel de sílice, a partir de un ortosilicato soluble; b) transformación sol-gel basada en un silicato laminar; c) obtención de vidrios; d) cristales líquidos: identificación de fases liotrópicas, y e) preparación de una espuma de poliuretano.

Los sistemas químicos implicados en los apartados a) a c) se basan en la capacidad de un grupo de elementos (n-1)d y nsp de la Tabla Periódica de formar macro-iones por condensación de oxoaniones y oxocaciones discretos, en una extensión que depende del pH. En particular, destacan las uniones Si-O-Si, parcialmente iónicas, frente a las puramente covalentes C-C, relacionadas con los estados de agregación singulares preparados en los apartados d) y e). Ello es muy evidente desde la preparación del primer gel de sílice por Ebelman, en 1846.

A partir de una disolución de ortosilicato de sodio fuertemente básica, constituida por oxoaniones discretos  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , los alumnos pueden observar la súbita formación de un gel durante el transcurso de la adición lenta de una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1M desde una bureta, pasándose bruscamente de un líquido transparente a un estado singular de agregación, cuyo comportamiento es de sólido en unos aspectos y de líquido en

otros. Una vez formado el gel, se invita a los alumnos a realizar ensayos con los medios aportados, diseñados por ellos mismos, los cuales permitan contestar a las preguntas: ¿se trata de un sólido elástico?, ¿fluye como un líquido?, ¿cuál es el efecto de la temperatura?, ¿qué efecto tiene la dilución?

Por otra parte, se facilita a los alumnos un trozo de mineral montmorillonítico, abundante, por ejemplo, en las minas de Gádor (Almería), para su molienda y dispersión en agua. Tras una agitación prolongada y tiempo de sedimentación, se invita a examinar la posibilidad de que muestre el efecto Tyndall mediante un simple y usual indicador láser. El resultado de la observación permite comprobar la existencia del estado denominado sol, formado por partículas de diámetro inferior a una micra, de silicato laminar que contiene, de nuevo, unidades tetraédricas  $[\text{SiO}_4]$  condensadas en dos dimensiones. El sistema es estable, pero la adición de unos granos de sal común, conduce a la delaminación de las partículas y formación de un gel. Se invita a los alumnos a comprobar la posible reversibilidad de la transformación sol-gel.

Asimismo, se facilita a los alumnos una muestra de talco, un silicato laminar neutro, debiendo procederse como en el caso de la montmorillonita e interpretarse su comportamiento.

Las posibilidades de estados de agregación surgidos de la formación de uniones Si-O-Si se extienden aún a otro estado especial, el de los vidrios, considerado como el de líquidos sobre-enfriados. Se propone la preparación de un vidrio Flint, o bien de Faraday, si resulta difícil la fusión. Los alumnos deben probar con distintas proporciones de sílice, ácido bórico y nitrato de plomo.

Si bien el enlace silicio-oxígeno se describe como con una contribución covalente media, aproximadamente un 50%, en el extremo de los sistemas químicos macromoleculares destaca el enlace covalente puro carbono-carbono. Entre las moléculas con una masa media se hallan las anfifílicas, constituyentes de las fases liotrópicas. En el caso de masas elevadas, están las que forman los polímeros. A unas y otras se refieren d) y e), respectivamente.

La orientación de las moléculas L-H, con una parte lipofílica L –un radical hidrocarbonado– y otra hidrofílica, o polar, H, en un medio acuoso, se comprueba en un primer experimento realizado en una placa Petri.

En los siguientes experimentos correspondientes a d), se proporciona bromuro de hexadeciltrimetilamonio como molécula L-H. Se trata de comprobar los cambios contenidos en el diagrama de fases del sistema L-H/agua de la misma, por aumento de la concentración, desde la micelar hasta las correspondientes a las fases nemáticas y esmécticas (Fig. 1). Ello se realiza si-

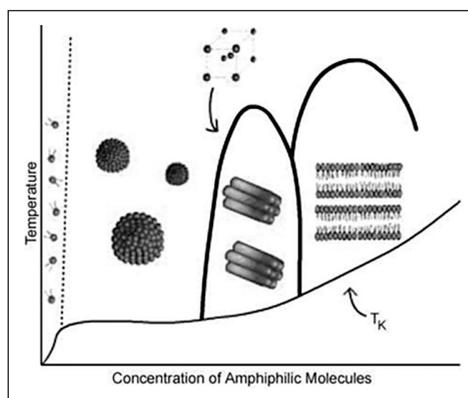


Figura 1. Diagrama de fase de las disoluciones acuosas de surfactante

guiéndose la existencia en el medio acuoso de un posible efecto Tyndall, de nuevo con un indicador láser, mediante la incorporación de moléculas de naturaleza lipofílica coloreadas.

Finalmente, esta sesión se ha completado con la preparación de una espuma de poliuretano, según se ha citado anteriormente. En un frasco cilíndrico de plástico se mezcla, con agitación vigorosa, etilenglicol con 4,4-diisocianatodifenilmetano. En unos 8 ó 10 segundos se forma el polímero, resultando una masa extraordinariamente grande, a partir de 10 mL de cada uno de los reactivos, pues la densidad es muy inferior a la del agua.

En cuanto al estudio del polímero obtenido, se insta a la medida de la densidad –se dispone de una balanza en el laboratorio– y a la observación de su comportamiento frente al aumento de la temperatura. Así, deberá comprobarse su naturaleza termoestable, comparándose con el de muestras facilitadas a los alumnos de polímeros termoplásticos y elastómeros.

## SESIÓN SEGUNDA

### *ENLACES QUÍMICOS NO DIRIGIDOS: ESTRUCTURAS COMPACTAS*

La elevada diversidad de las estructuras que se observan en las fases condensadas puede simplificarse si se introducen criterios de racionalidad, procedentes de la naturaleza de los enlaces. Si bien la Cristalografía aporta elementos para la descripción sistematizada del orden de átomos, iones o moléculas en el espacio, el estudio del enlace químico facilita el conocimiento de la interdependencia entre composición y estructura, en una relación de causalidad.

Debido a ello, la Ciencia e Ingeniería de los Materiales requiere de un conocimiento descriptivo de cristalografía, asociado a otro comprensivo desde la naturaleza del enlace químico.

La característica ya comentada sobre la heterogénea formación inicial de los alumnos implica presentar los elementos fundamentales del estudio geométrico de los cristales y, a continuación, la terminología propia, dado que esta asignatura se imparte en el primer cuatrimestre del primer año. De esa necesidad, ha surgido un primer aspecto de los estudios prácticos de esta sesión, consistente en la exposición de los principios relativos a la simetría puntual y espacial, así como una aproximación a la determinación de los retículos posibles. Para ello, se ha prescindido del bagaje matemático, incluido el eficaz empleo de las representaciones irreducibles.

A cada alumno, se le inicia tanto en el manejo de bases de datos cristalográficos, lo cual les permite disponer de ficheros de datos estructurales (extensión .cif) para descargar en sus propios ordenadores o en los del aula de informática de la Facultad, como en el empleo de aplicaciones que permiten representaciones animadas, factibles de orientar y trincar por planos cristalográficos cualesquiera.

Los autores del artículo han elaborado una página web con todo el material informático de esta sesión, cuya dirección de acceso es: <http://www.us.es/ages>. Por otra parte, se han organizado jornadas de prácticas en el laboratorio, en el período transcurrido de impartición de la asignatura, donde los alumnos han dispuesto de esferas de diámetros adecuados para la construcción de los tipos de estructuras más frecuentes en los sólidos metálicos, iónicos y moleculares.

SESIÓN TERCERA

ENLACE QUÍMICO Y PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS

1. Obtención de la línea liquidus del diagrama de fases binario Sn-Pb

Atendiendo a las reglas tradicionales de Hume-Rothery y a una fusión fácil, se ha elegido como sistema metálico binario el Pb-Sn. Dichos elementos poseen electro-negatividades, radios atómicos y valencias muy próximos, si bien el plomo posee una estructura cúbica centrada en las caras muy regular,  $a = 4,9502 \text{ \AA}$ , mientras que el estaño presenta una cierta distorsión respecto de un empaquetamiento compacto, mostrando una celda unidad tetragonal,  $a = 5,8315 \text{ \AA}$  y  $b = 3,1814 \text{ \AA}$ .

Los alumnos realizan los cálculos necesarios para preparar 10 gramos de cada una de las aleaciones Pb-Sn que contengan una masa de estaño del: 0, 15, 62, 80 y 100%. Se introducen en cápsulas de porcelana y se funden sobre una placa de material refractario, siguiendo las recomendaciones del profesor. Una vez fundidos los metales y aleaciones, se mide el tiempo que tarda cada muestra en empezar a solidificar. Considerándose el tiempo que tarda en comenzar a solidificar cada muestra, inversamente proporcional a su punto de

fusión, se representa en un diagrama temperatura-composición, la línea de liquidus así calculada.

2. Electrones de valencia en sólidos metálicos, covalentes, iónicos y moleculares

La movilidad de los electrones de valencia, expresada por la conductividad, muestra un intervalo de valores tan amplio, desde los sólidos aisladores a los superconductores, como del diámetro de un electrón,  $10^{-14} \text{ m}$ , al del Universo,  $10^{26} \text{ m}$ . En la figura 2, se muestra el intervalo de conductividades, desde los sólidos aisladores a los conductores, el cual se amplía hasta  $10^{20} \text{ S cm}^{-1}$ , si se extiende hasta los superconductores, resultando un intervalo de  $10^{40}$  unidades. La teoría de bandas justifica la diferencia de comportamiento de aisladores a conductores, si se tiene en cuenta la naturaleza del enlace y su relación con la diferencia de electronegatividades.

A continuación, se lleva a cabo la medida de conductividades eléctricas en muestras de sólidos metálicos, iónicos, covalentes y poliméricos. Asimismo, se mide la influencia de la temperatura, particularmente de conductores y semiconductores, siguiendo una sistemática previamente establecida entre alumnos y responsables de las prácticas.

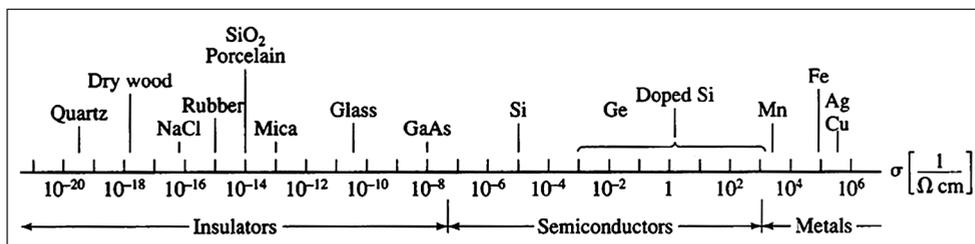


Figura 2. Escala de conductividad de los materiales

De esa forma, se atenderá a la iniciativa de aquéllos.

La muestra iónica que se facilita a los alumnos es una pastilla de KBr transparente, obtenida en una prensa por los responsables de las prácticas. Como conductores metálicos se provee de sendas probetas de Sn y Pb, en atención a los experimentos descritos en el apartado anterior. La de semiconductor, una oblea de silicio. Finalmente, una probeta de polietileno. La conductividad se mide con un polímetro de los existentes para la práctica sobre pilas en Química General. Las diversas muestras se calientan con un mechero Bunsen sobre una placa de gres.

### 3. La naturaleza del enlace químico y las propiedades mecánicas

Desde el inicio de la era de los metales (5.000-4.000 a.C.), se vienen modificando las propiedades mecánicas de los materiales, mediante procesos empíricos, los cuales han sido interpretados, muy posteriormente, como debidos a cambios estructurales y microestructurales. Ahora bien, las grandes diferencias respecto de la fragilidad, duc-

tilidad o plasticidad se relacionan con la naturaleza del enlace químico, obsérvese el diagrama de la figura 3. En esta sección, se comparan diversos tipos de sólidos, estimándose con un dispositivo muy simple diferencias notables en la dureza Brinell, **BHN (Brinell hardness number)**.

Se funden, de nuevo, las cinco probetas preparadas en 2, y se vuelven a solidificar para obtener compactos muy homogéneos. Una vez enfriadas las muestras, se sacan de las cápsulas, se lija la superficie más pequeña y se fija en su centro, con la ayuda de una cinta adhesiva, una bola de acero de 5 mm de diámetro. A través de una guía facilitada se deja caer sobre la bola de acero una masa de 1 kg. La medida del diámetro de la huella producida sobre cada una de las probetas permite conocer la dureza.

Esta sesión solapa con la siguiente sobre crecimiento de cristales y sólidos reales, en las cuales se muestran a los alumnos representaciones animadas de microscopía electrónica de transmisión, donde se observan las interacciones de las dislocaciones, entre ellas y con átomos distintos del que

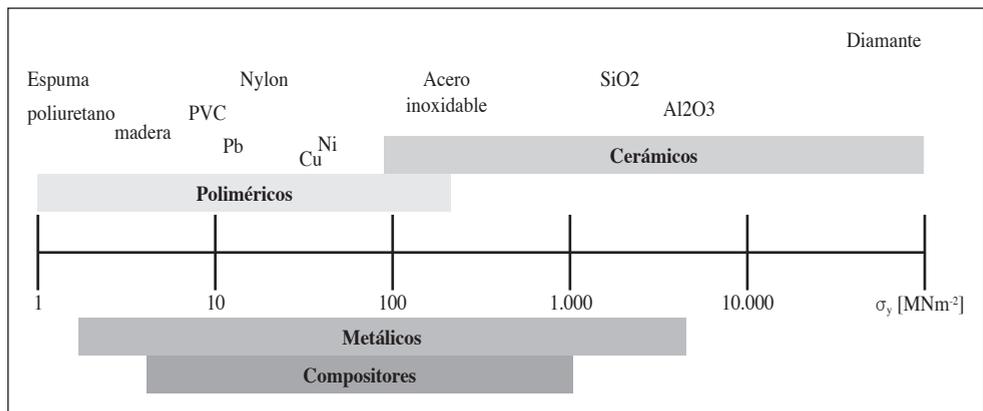


Figura 3. Escala de elasticidad de los materiales.

constituye una matriz dada, en relación con las propiedades mecánicas y reactividad del material.

#### 4. *Introducción a la observación de la reactividad química de los diversos sólidos en el medio ambiente. Influencia del estado de división*

Se completa la sesión de laboratorio con la observación del comportamiento cualitativo frente al agua y el aire, atendiendo a la naturaleza del enlace químico.

La interpretación de los fenómenos observados debe incluir el efecto del estado de división del sólido sobre su reactividad. Los experimentos anteriores son, en realidad, ensayos cualitativos de los que se realizarán en la sesión quinta sobre corrosión.

### SESIÓN CUARTA

#### *LOS SÓLIDOS REALES.*

#### *MÉTODOS DE SÍNTESIS CERÁMICO,*

#### *SOL-GEL E HIDROTHERMAL*

En la sesión anterior se ha observado que las propiedades de los sólidos dependen de la forma. La reactividad de un monocristal de KBr es bien distinta de la mostrada por el mismo compuesto en forma policristalina, finamente dividido. En algunos materiales se ha atendido a demandas aplicadas preparando monocristales. Atendiendo a los medios y a la realización de experimentos a una escala de tiempo de laboratorio, se ha elegido el crecimiento de cristales de sulfatos dobles hidratados. Ello permite observar directamente la influencia de factores como la temperatura y los gérmenes de cristalización, así como diferenciar entre los procesos de cristalización homogéneo y heterogéneo.

Además de la forma, la estequiometría y composición influyen en las propiedades de los sólidos cristalinos. La elección de las sales citadas, denominadas alumbres por los químicos, provee de un sistema muy adecuado para el estudio de sustituciones isomórficas, en un intervalo de composición muy amplio. La segunda serie de experimentos consiste en dicho estudio.

Asimismo, como una extensión de las analogías estructurales que justifican las sustituciones isomórficas, por una parte, y la presencia de defectos, por otra, se ha incorporado a la sesión una introducción a la síntesis de sólidos. El método cerámico, a temperaturas elevadas, se compara con otros dos de *chimie douce*, basados en el empleo de precursores con analogías estructurales respecto de los productos de reacción, en una, dos o tres dimensiones.

#### 1. *Movimiento de dislocaciones en sólidos reales*

Las dislocaciones fueron primero propuestas como explicación del comportamiento mecánico de los materiales y, luego, observadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En un seminario próximo al laboratorio, los alumnos contemplan en pequeños grupos, coordinándose los tiempos con el trabajo de laboratorio, tres vídeos, seleccionados de acuerdo con su contenido didáctico, entre los diversos disponibles en la dirección: <http://www.gpm2.inpg.fr/axes/Plast/ddd/TEM/index.php>. Las imágenes animadas son comentadas por un responsable de prácticas.

#### 2. *Crecimiento de cristales, serie isomórfica, efecto de la temperatura*

El empleo de materiales en forma de monocristal es de un interés técnico creciente,

habiéndose desarrollado numerosos procedimientos para su síntesis, los cuales atienden a la naturaleza química del compuesto y las dimensiones requeridas. Muchos de los procedimientos no pueden realizarse a escala de laboratorio, debido al período de tiempo necesario y/o la complejidad de los medios. Resulta una excepción el procedimiento de precipitación desde una disolución sobresaturada, aplicado a los alumbres. El nombre de alumbre se dio en la Edad Media a la sal doble de aluminio y potasio:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2(\text{SO}_4) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Más adelante, se le dio el término genérico “alumbre” a las sales estructuralmente relacionadas con la anterior, conteniendo cationes con número de oxidación tres y uno, distintos del potasio y aluminio, figura 4.

Bajo las instrucciones de los responsables de prácticas, los alumnos pueden ejercer iniciativas para obtener cristales sorprendentemente grandes y perfectos, con las formas geométricas típicas de celda unidad cúbica.

Se propone a los alumnos preparar seis compuestos de una serie de sustitución isomórfica, desde el alumbre de aluminio,

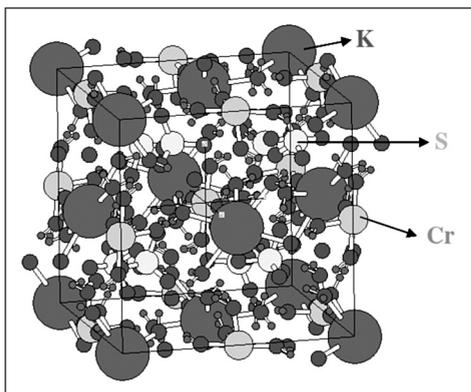


Figura 4. Celda unidad del alumbre de cromo.

constituido por cristales incoloros, transparentes, hasta el alumbre de cromo, de color púrpura. Las correspondientes disoluciones sobresaturadas se dejan reposar en una estufa a 20 °C, introduciéndose un hilo de coser colgado, alrededor del cual se forman cristales de tamaño apreciable en horas.

La comparación del tamaño de los cristales formados al enfriar rápidamente con agua del grifo, o lentamente hasta temperatura ambiente, por ejemplo, ilustran algunos factores determinantes del tamaño de los cristales.

### 3. La síntesis del disilicato de Ytrio, un silicato de alta temperatura, a través de los procedimientos: cerámico, sol-gel e hidrotermal

La obtención de compuestos químicos por precipitación de disoluciones acuosas se halla limitada, entre otras razones, por el requerimiento de que los reactivos han de ser solubles. En muchas ocasiones no ocurre así; por ejemplo, si uno de ellos es la sílice,  $\text{SiO}_2$ , o cualquier otra fuente de silicio consistente en un silicato condensado. Con la finalidad de presentar la preparación de sólidos cristalinos por otros métodos de síntesis, se ha seleccionado una fase de alta temperatura del sistema binario:  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , el disilicato de ytrio, figura 5. Las razones han sido la familiaridad del Grupo FQM 212 con el mismo, lo cual le permite aportar los reactivos específicos -difíciles de adquirir- y poseer datos de identificación para mostrar a los alumnos. Al mismo tiempo, el proceso de síntesis elegido admite la aplicación de tres caminos diferentes, dos de los cuales se corresponden con los denominados de *chimie douce*.

El disilicato de ytrio,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , dopado con otros cationes lantánidos posee pro-

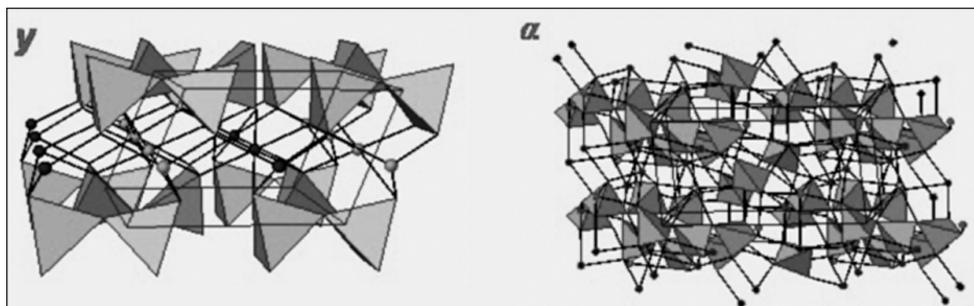


Figura 5. Estructura del  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y del  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

piedades luminiscentes, lo cual justifica su empleo en la fabricación de pantallas de plasma o láser. Asimismo, presenta un polimorfismo muy rico, llegando a presentar cinco formas estructuralmente distintas ( $\alpha$ ,  $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ ).

Los tres caminos de síntesis diferentes utilizados son: cerámico, sol-gel e hidrotermal. En el primero, se mezclan íntimamente mediante molienda estequiométricas de los óxidos de silicio e ytrio y la mezcla se calienta en un crisol de platino. La síntesis sol-gel se inicia disolviendo el reactivo TEOS (tetraetilortosilicato) y nitrato de ytrio. La última vía mencionada, la hidrotérmica, utiliza saponita, un silicato laminar, como fuente de silicio y una disolución acuosa de nitrato de ytrio. En un reactor especial, diseñado y construido por los miembros del grupo, se calienta la mezcla a una temperatura unos 500 °C inferior a los anteriores métodos, en condiciones por debajo de las críticas del agua.

La caracterización de las muestras sintetizadas de disilicato de ytrio puede consistir en mostrar a los alumnos sus diagramas de difracción de rayos X, obtenidos por los responsables de las prácticas, así como cualquier otro tipo de resultado disponible. La

colaboración entre docencia e investigación en el Departamento facilita la tarea.

Las diversas sesiones de las prácticas han versado en lo que antecede sobre sistemas con estados de agregación singulares, denominados a veces no sólidos-no líquidos, sólidos metálicos, moleculares e iónicos. La sesión última, a continuación, aborda el tema de los materiales y el medio ambiente, referidos esencialmente a la corrosión de fases metálicas.

#### SESIÓN QUINTA

##### REACTIVIDAD SUPERFICIAL Y PROTECCIÓN

La última sesión de laboratorio se relaciona, atendiendo al temario de la asignatura, con la reactividad superficial de los sólidos y su protección del medio ambiente. Los experimentos seleccionados tratan del problema de la corrosión de metales y aleaciones, a partir de diferencias en su carácter reductor, medido a través del potencial de reducción.

La degradación de los materiales por el medio ha llegado a alcanzar una importancia muy elevada. Se estima que el fenómeno de la corrosión de fases metálicas implica un coste en los países industrializados que

asciende a un 5% del producto nacional bruto. En otros materiales, principalmente los poliméricos, la degradación espontánea es, por el contrario, una cualidad positiva respecto de la acción de contaminación. La espuma de poliuretano, sintetizada en la sesión primera, tiene el inconveniente, frente a sus muchas ventajas, de resultar muy caro su reciclaje.

Un tercer aspecto de la utilización de sólidos en las diversas aplicaciones es el reciclado, el cual evita la acumulación de residuos, en ocasiones contaminantes, a la vez que amplía el período de agotamiento de los recursos naturales limitados. En los países avanzados, se observa un incremento notable de dicho proceso de reutilización de materiales. En EE UU asciende ya a casi un 90% del hierro, 60% del aluminio o 50% del papel.

Basado en el planteamiento de ensayos sobre la corrosión con materiales didácticos muy elementales y de disponer de períodos de realización de dichos ensayos a escala de las jornadas de prácticas, se ha diseñado una amplia gama de experimentos, los cuales se agrupan en las secciones que se describen a continuación.

### *1. Medidas de potenciales de reducción estándar y la serie galvánica*

La selección de metales se ha llevado a cabo considerando las prioridades manifestadas en la producción mundial. Así, en esta sección se construyen electrodos de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$ ,  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y, por su nobleza,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Se propone a los alumnos observar, en simples tubos de ensayos, reacciones de desplazamiento que permitan clasificar cualitativamente a los elementos metálicos por su carácter reductor.

A continuación, se les invita a combinar los electrodos para determinar, a nivel cuantitativo, los potenciales de reducción de todas las pilas posibles con el mismo polímetro empleado en la sesión tercera.

### *2. La corrosión, sus mecanismos y variables*

Se han seleccionado diversos ensayos de laboratorio para poner de manifiesto dos de los diversos mecanismos de corrosión conocidos, el de corrosión galvánica (o bimetalica) y el de aireación diferencial. En el planteamiento de los objetivos de dichos ensayos, se incluye la observación de los distintos elementos que han de estar presentes en un proceso de oxidación metálica: ánodo, cátodo, electrolito y conductor eléctrico que conecte cátodo y ánodo.

El mecanismo de corrosión por aireación diferencial (también denominado mecanismo de Evans) es observado por los alumnos mediante experimentos con láminas de hierro metálico en las que se depone una gota de una disolución de cloruro sódico. El empleo de fenolftaleína y del indicador ferroxilo permite poner de manifiesto las zonas de formación de iones metálicos  $\text{Fe}^{2+}$ , por oxidación, así como de  $\text{OH}^-$ , por reducción del  $\text{O}_2$  del aire. El ensayo permite alcanzar la conclusión de que la diferente aireación de ambas zonas es la responsable de este fenómeno de corrosión húmeda tan frecuente. Igualmente, la influencia de la salinidad de la disolución sobre la velocidad del proceso de oxidación es observada cuando se repite el experimento, usando en este caso una gota de agua desionizada a la que se añade un poco de fenolftaleína y otra de disolución acuosa de cloruro sódico. El conjunto de ensayos permite al alumno una

mejor comprensión química del fenómeno de la corrosión en ambientes marinos o próximos a las costas.

Se les propone a los alumnos que realicen una predicción sobre cuáles serán las zonas más corrosibles en una tubería metálica enterrada en una zona donde, debido a distintas composiciones del terreno, exista una concentración diferente de oxígeno. ¿Qué ocurrirá en las partes menos oxigenadas de dicha tubería? La respuesta espontánea suele ser incorrecta, según puede observarse a través de los experimentos últimos.

### 3. Dispositivos de protección: *ánodos de sacrificio, pasivado*

Los resultados observados anteriormente sobre la corrosión bimetalica, sugieren un primer procedimiento de protección, consistente en el empleo de ánodos de sacrificio. Es muy frecuente su aplicación en multitud de casos, desde la protección del casco de un buque al del serpentín de un calentador doméstico de agua, a través de

su contacto eléctrico a un elemento de un metal menos noble, tal como magnesio. Los alumnos observan este efecto mediante el análisis visual de las reacciones que tienen lugar cuando un sacapuntas de plástico y otro metálico (éste último, de acero aleado con magnesio) se sumergen parcialmente en sendas disoluciones de cloruro sódico. En pocos minutos es evidente el efecto de protección de la cuchilla del sacapuntas, debido a la existencia de un ánodo de sacrificio, figura 6.

Entre los recubrimientos, uno de los más eficaces consiste en la formación, espontánea o no, de una capa compacta de óxido adherida, sin formarse grietas, a la superficie de la propia fase metálica. El valor del cociente entre los volúmenes específicos del óxido y de la fase metálica, o cociente de *Pilling-Bedworth* (PBR), es una medida del cumplimiento de la condición mencionada: valores de PBR próximos a la unidad darán lugar a que se produzca este fenómeno de la pasivación.

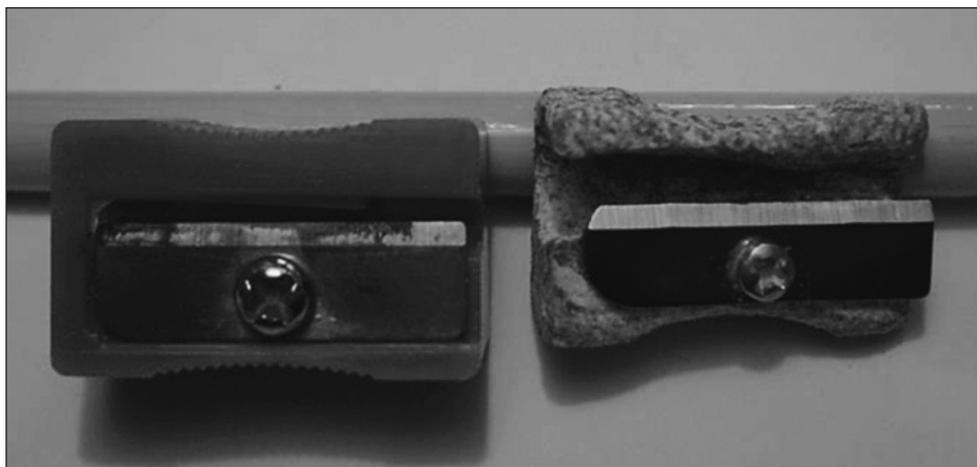


Figura 6. Efecto del ánodo de sacrificio en la corrosión de metales.

Entre los elementos de la Tabla Periódica con una adecuada PBR, se hallan el Al, Ti y Cr. La causa de la protección es de naturaleza cinética, pues desde el punto de vista termodinámico llama la atención la posición relativa de las líneas de tales elementos en el diagrama de Ellingham, sobre todo en el caso del aluminio. Cualquiera de los experimentos de corrosión realizados, aplicados a un clavo de hierro puro y a una barra de acero inoxidable, permite comprobar la eficacia del contenido en cromo del último para dotarle de propiedades inoxidables.

#### 4. Recubrimientos: esmaltados y cincado

Se propone a los alumnos, en este grupo final de ensayos, que elijan ellos mismos los experimentos concretos para comparar el comportamiento, frente a la corrosión, de un clavo de hierro puro sin recubrimiento alguno, otro cubierto con un esmalte transparente (facilitado en el laboratorio) y un tercer clavo galvanizado electrolíticamente con cinc, por ellos mismos en el laboratorio.

### 5. EVALUACIÓN

Los responsables de las enseñanzas, miembros del Grupo FQM212, consideran positiva la coordinación habida, no obstante el elevado número de implicados, así como viable el empleo de un material didáctico muy elemental en el desarrollo de experimentos sobre contenidos científico-técnicos avanzados. Sin embargo, hacen constar la necesidad de atender directamente a los alumnos por parte de un grupo de docentes superior al que se acepta ordinariamente, según los criterios de la Universidad de Sevilla acerca de la relación profesor/alumnos. Ello debe ser tenido en cuenta al aplicarse, en un

futuro inmediato, las directrices del EEES. Un aspecto a modificar debe ser el de la entrega a los alumnos de la información sobre las actividades concretas de cada sección de prácticas. Dicha entrega se ha hecho al iniciarse la jornada de laboratorio, pero ha de hacerse previamente.

En segundo lugar, se halla el resultado de la encuesta de evaluación cumplimentada por los alumnos. Si bien, se ha planteado como voluntaria y anónima, han participado la totalidad de los 22 alumnos asistentes a la última sesión de laboratorio. El grado de satisfacción respecto de los tres aspectos contemplados: (i) organización de la enseñanza; (ii) atención a los alumnos, y (iii) metodología docente ha sido valorado por un porcentaje superior al 80% de los alumnos entre 7 y 10, en una escala de 0 a 10. El aspecto concreto peor valorado ha sido: "*Los alumnos reciben información sobre el contenido de las prácticas*", el cual ha merecido 4 por parte de un 4,5% del total de los alumnos, si bien un 85,5% lo han valorado entre 7 y 10.

Los aspectos generales: atención a los alumnos y metodología han merecido en algunos apartados calificaciones de 7 a 10 por un 100%. Sorprende, como "*Los horarios de tutorías se hallan adecuadamente expuestos*" ha sido evaluado por un 10% con puntuaciones inferiores a 7, si se tiene en cuenta que dichos horarios, establecidos con los alumnos, se muestran ininterrumpidamente en el propio tablón del aula de clases y en la página web de la asignatura.

### 6. CONCLUSIÓN FINAL

La programación y realización de actividades experimentales sobre contenidos

científico-técnicos relativamente avanzados es posible a partir de un material didáctico elemental, disponible en un Departamento universitario de nivel medio. Una metodología de auto-aprendizaje, adaptada a los criterios propios del marco de la EEES, es también posible, en el contexto actual, si la atención a los alumnos se realiza por

un grupo de responsables suficiente y con experiencia en el trabajo de equipo.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Programa de Ayuda a la Docencia para la Innovación del ICE (UNSE) por la financiación recibida.