

55
2ef.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

MANUAL DE TECNICAS
PARA CINETICA ELECTRODICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
JUVENAL FLORES DE LA ROSA



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: Prof. AREVALO MORA XCHITL.
VOCAL: Prof. SALOMA TERRAZAS MIGUEL.
SECRETARIO: Prof. CASTRO ACUNA CARLOS MAURICIO.
1er SUPLENTE: Prof. RYKES SALAS OCTAVIO.
2do SUPLENTE: Prof. BAEZA RYKES JOSE ALEJANDRO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio 108
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Química U.N.A.M.

ASRSOR:


Q. AREVALO MORA XCHITL.

SUPERVISOR TECNICO:


M. en C. ALEJANDRO BAEZA RYKES.

SUSTENTANTE:


JUVENCAL FLORES DE LA ROSA.

A mi DIOS, por todo lo que me ha concedido en su gracia como una expresión genuina de su amor infinito; a quien debo todo lo que ahora soy y seré en su misericordia.

Con mucho cariño a mis padres

*JUVENAL FLORES PÉREZ
ABIGAÏL DE LA ROSA ÁLVAREZ*

de quienes he tomado ejemplo y he recibido apoyo incondicional de valor incalculable.

A mis hermanos

*MIRNA LETICIA
SAÚL
MARIO ALBERTO
ITZEL*

por ser mis mejores amigos en todo tiempo y circunstancia.

Con entrañable amor y profundo cariño a

ALMA ROCÍO

quien ocupa un lugar especial en mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores

Q. XÓCHITL ARÉVALO MORA

por su apoyo y contribución en el desarrollo de este trabajo y por la amistad y confianza que me ha brindado.

M. en C. ALEJANDRO BAEZA REYES

por su valiosa aportación y orientación durante la elaboración de este trabajo.

*A mis honorables profesores
Jurado Examinador*

Presidente: Q. XÓCHITL ARÉVALO MORA.

Vocal: Dr. SALOMA TERRAZAS MIGUEL.

Secretario: Dr. CASTRO ACUÑA CARLOS MAURICIO.

mi respeto y gratitud por las observaciones hechas al trabajo escrito.

A todos aquellos que de algún modo contribuyeron a la realización de la presente tesis, mi más sincero agradecimiento.

I N D I C E

I N D I C E

	<i>página</i>
INTRODUCCION.	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.	
1.1 EQUILIBRIO QUIMICO.	6
1.2 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y TIPOS DE CONDUCTORES.	10
1.2.1 Conductividad electrica.	10
1.2.2 Conductores de primer orden.	10
1.2.3 Conductores de segundo orden.	11
1.3 ELECTRODOS.	11
1.3.1 Anodo.	11
1.3.2 Catodo.	12
1.3.3 Electrodo normal.	12
1.4 CELDAS GALVANICAS.	12
1.4.1 Diagrama de celda.	13
1.4.2 Diferencia de potencial electrico.	13
1.4.3 La fuerza electromotriz.	14
1.4.4 La reaccion de celda y los procesos catódico y anódico.	14
1.4.5 Potencial de reaccion de celda.	16
1.5 ASPECTOS IMPORTANTES DE LA ELECTRODICA.	18
1.6 POLARIZACION Y SOBREVOLTAJE.	19
1.6.1 El sobrevoltaje de difusion (polarización de difusión).	22
1.6.2 El sobrevoltaje de cristalización (polarización de cristalización).	23
1.6.3 El sobrevoltaje de nucleación (polarización de nucleación).	23
1.6.4 El sobrevoltaje de transferencia (polarización de transferencia).	23
1.6.5 El sobrevoltaje de reacción (polarización de reacción).	23
1.6.6 La resistencia o sobrevoltaje óhmico.	24

INDICE

1.7	LA DOBLE CAPA.	24
1.8	MODELOS DE LA DOBLE CAPA.	25
1.8.1	Modelo de Helmholtz.	25
1.8.2	Modelo de Gouy-Chapman.	26
1.8.3	Modelo de Stern.	27
1.8.4	Modelo de Graham.	28
1.8.5	Modelo de Bockris Devanathan y Muller.	29
1.9	CAPA DIFUSA.	29
1.10	CAPA COMPACTA.	30
1.11	ADSORCION POR CONTACTO, ADSORCION ESPECIFICA O SUPEREQUIVALENTE.	31
1.12	ECUACION DE BUTLER-VOLMER.	34
1.13	TRANSPORTE DE MASA.	36
1.13.1	La conveccion.	36
1.13.2	La migracion.	37
1.13.3	La difusion.	37
1.14	DIFUSION A REGIMEN ESTACIONARIO EN UN ELECTRODO PLANO.	37
1.15	PROCESO DIFUSIONAL EN UN ELECTRODO GOTERANTE DE METAL LIQUIDO.	38
1.16	POLAROGRAFIA.	41
1.17	REACTORES ELECTROQUIMICOS.	43
1.18	VARIABLES DE DISEÑO DE UN REACTOR ELECTROQUIMICO.	44
1.19	DENSIDAD Y EFICIENCIA DE CORRIENTE.	45
1.20	MASA CONVERTIDA EN UN REACTOR ELECTROQUIMICO.	46
1.21	RAPIDEZ DE REACCION ELECTROQUIMICA.	47
1.22	VOLTAJE DE LA CELDA.	47
1.23	CONTROL POR TRANSFERENCIA DE CARGA.	47
1.24	CONTROL POR TRANSPORTE DE MASA O REACCION PRECEDENTE.	48

CAPITULO 2. PROPUESTA DE EXPERIMENTOS.

2.1	PROPUESTA PRIMERA (Estudio de la adsorción de iones sobre un electrodo goteante de mercurio).	52
2.2	PROPUESTA SEGUNDA (Prueba de control difusional en un electrodo goteante de mercurio).	53
2.3	PROPUESTA TERCERA (Influencia de la temperatura sobre las reacciones electroquímicas).	55
2.4	PROPUESTA CUARTA (Reactor batch electroquímico).	57

CAPITULO 3. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE IONES EN UN ELECTRODO GOTEANTE DE MERCURIO.

3.1	ANTECEDENTES TEORICOS.	61
3.2	TECNICA EXPERIMENTAL	63
3.2.1	Aparatos e instrumental de laboratorio.	63
3.2.2	Procedimientos.	65
3.2.3	Procedimientos de cálculo y representación gráfica.	66
3.2.4	Perspectivas de análisis.	66
3.3	RESULTADOS EXPERIMENTALES.	67
3.4	CÁLCULO DE q_m POR EVALUACIÓN DE PENDIENTES DE LA CURVA ELECTROCAPILAR DEL NaBr 0.1 N.	69
3.5	OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES.	70

CAPITULO 4. PRUEBA DE CONTROL DIFUSIONAL EN UN ELECTRODO GOTEANTE DE MERCURIO

4.1	ANTECEDENTES TEORICOS.	72
4.2	CONSIDERACIONES PREVIAS.	75
4.3	TECNICA.	75
4.4	RESULTADOS EXPERIMENTALES.	79
4.4.1	Polarogramas.	79
4.4.2	Gráficas de la vs h^2 para $Pb(NO_3)_2$ y Nitrobenzeno.	87
4.5	CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.	88

CAPITULO 5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

5.1 ANTECEDENTES TEORICOS.	91
5.2 CONSIDERACIONES PREVIAS.	92
5.3 TECNICA.	93
5.4 CONSIDERACIONES Y SUGERENCIAS.	96
5.5 REACCIONES ELECTROQUIMICAS EN LA CELDA.	97
5.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES.	97
5.7 COMENTARIOS Y OBSERVACIONES.	103

CAPITULO 6. REACTOR BATCH ELECTROQUIMICO.

6.1 ANTECEDENTES TEORICOS.	106
6.2 CONSIDERACIONES PREVIAS.	109
6.3 TECNICA.	112
6.3.1 Potencial de operación del reactor.	112
6.3.2 Curva de calibración.	114
6.3.3 Operación del reactor.	115
6.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES.	
6.4.1 Potencial de operación del reactor.	118
6.4.2 Longitud de onda de máxima absorbancia.	119
6.4.3 Curva de calibración.	120
6.4.4 Resultados cinéticos de la operación del reactor.	121
6.4.5 Cálculo del coeficiente de transferencia de masa.	123
6.4.6 Resultados electroquímicos de la operación del reactor.	124
6.5 CONCLUSIONES.	125
6.5.1 De la concordancia de los resultados con el modelo.	125
6.5.2 De la conversión fraccional.	126
6.5.3 De las densidades de corriente límite.	126
6.5.4 De la comparación de los datos de densidad de corriente límite experimental con los datos de corriente límite teórica.	127
6.5.5 Del rendimiento tiempo-espacio.	127

6.5.6 De la capacidad del reactor para transformar los reactivos en productos.	127
6.5.7 De la relación que existe entre el área del electrodo y la capacidad de transformación del reactor.	128
CAPITULO 7. MANUAL DE OPERACIÓN DEL POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO PG-3EV.	
Descripción.	130
Características generales.	130
Algunas especificaciones.	130
Controles y conectores.	131
Preparación del equipo.	132
Operación como potencióstato.	134
I) Operación nupio.	134
II) Operación con generación de barrido y registro.	134
IIa) Barrido.	134
IIb) Operación del registrador.	135
CAPITULO 8. CONCLUSIONES OBSERVACIONES Y COMENTARIOS GENERALES.	
Del primer experimento.	137
Del segundo experimento.	137
Del tercer experimento.	138
Del cuarto experimento.	139
Del trabajo en general.	141
BIBLIOGRAFÍA.	142

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCION

Las exigencias de la sociedad actual, no están solamente orientadas hacia la satisfacción, a como de lugar, de sus diversas necesidades. Las demandas de una mejora en la calidad de productos, abreviación del tiempo de producción, protección del medio ambiente, tecnologías limpias, alta pureza en los productos e incremento en los rendimientos; demandan la imposición de una nueva tecnología, que en muchos casos, responde a las virtudes de la tecnología de electrosíntesis. Esta tecnología de electrosíntesis esta a su vez sustentada por la cinética electroquímica.

La estrecha relación que la cinética electroquímica guarda con otras ramas de las ciencias químicas, muestra su versatilidad y en cierto grado, complejidad. Sin embargo, manejando los conceptos de la cinética tradicional, de la electroquímica y transferencia de masa entre otros, podemos desarrollar satisfactoriamente los modelos fundamentales que la rigen. A partir de dichos modelos, podemos proponer experiencias de laboratorio ilustrativas, que a su vez nos permitan establecer conclusiones y sentar bases sólidas para incursionar hacia nuevos horizontes en este campo.

Aunque los sistemas más ampliamente estudiados son los sistemas homogéneos, no por ello en todos los casos es la mejor opción. En ocasiones no ocurre, un sistema reaccionante heterogéneo, como lo es intrínsecamente el sistema electroquímico, nos lleva a obtener mejores condiciones y mayor control de la reacción; lo que finalmente se traduce en mejores resultados.

Por ello nuestro interés está centrado en dar a conocer los principios que gobiernan a tan ventajosa tecnología.

El manejo adecuado de aparatos e instrumental de laboratorio, es indispensable para lograr resultados satisfactorios en cinética electroquímica, y exige de cuidado y cierta destreza. Sin embargo, aquí pretendemos dar a conocer el manejo elemental, que aunque le-

ios de ser en extremo difícil, si requiere de atención y cuidadoso seguimiento de instrucciones, mismas que trataremos de exponer de la manera más sencilla y somera, para que al final y como resultado de ello, se tenga la oportunidad de conocer y manipular tales instrumentos.

Hablar de cinética electroquímica es hablar de un campo vasto y extenso, que sin duda alguna, resulta imposible exponer en un espacio limitado. No obstante, aquí pretendemos exponer conceptos básicos y quizá muy sencillos, pero que aplicados a experiencias de laboratorio, resultan de gran ayuda y estímulo para quien se inicia en este campo.

Las experiencias de laboratorio que se desarrollan en la presente tesis, exponen en su contenido teórico diversos conceptos básicos, que por su sencillez e importancia, resultan útiles para la clara comprensión de los fenómenos que ocurren en el proceso electroquímico.

La exposición de los conceptos básicos en el capítulo correspondiente a los antecedentes (Cap. 1) se hace en forma general, únicamente para proporcionar los fundamentos que ayudaran a desarrollar cada uno de los experimentos. Desde luego que esta exposición de conceptos no busca explicarlo todo de manera exhaustiva, pues se supone que el lector ya posee cierta formación en los campos de la electroquímica y cinética química.

Al principio de los capítulos 3, 4, 5 y 6 se explican los conceptos más relevantes y útiles para cada experimento, con el fin de dejar un fundamento suficientemente sólido para cada tema.

Las propuestas de experimentos (Cap. 2) ocupan un lugar muy importante dentro de la obra, ya que en ellas se da una breve semblanza de los experimentos, haciendo resaltar los fundamentos teóricos que los sustentan y su correspondiente aplicación al trabajo experimental y de análisis.

El primer experimento está totalmente orientado al análisis de

los fenómenos que ocurren en la doble capa; el segundo expone los fundamentos que sustentan la prueba de control difusional para un electrodo de gota de mercurio. El tercer experimento busca analizar el fenómeno de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción, sólo que ahora en lugar de una reacción homogénea ordinaria, el estudio se centra en la reacción heterogénea que ocurre en la interfase electródica. El cuarto y último experimento está orientado hacia la aplicación práctica de los conocimientos de cinética electródica, y expone el ejemplo de una síntesis electroquímica, que además de dar a conocer los diversos parámetros cinéticos y electrocinéticos que la describen, motiva al estudio y aplicación de la electródica en el campo de la síntesis.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se exponen diversos conceptos teóricos que servirán de base para la subsecuente propuesta y desarrollo de los diferentes experimentos. Aunque algunos de estos conceptos son muy conocidos, no por ello los consideramos menos importantes para la comprensión de los fenómenos electrocinéticos.

1.1 EQUILIBRIO QUÍMICO Y ELECTROQUÍMICO (1).

Quando se pone en contacto una solución de electrólito con un conductor metálico en condiciones apropiadas, se establece un equilibrio dinámico que se puede representar mediante la ecuación:

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + ze \quad (1.1)$$

A nivel macroscópico el equilibrio termodinámico es un estado en donde los parámetros (termodinámicos) de un sistema no perturbado son invariables. Sin embargo, a nivel molecular, el equilibrio no implica un estado estático, pues el equilibrio químico-físico es una situación en donde las moléculas, átomos e iones, están en intercambio continuo entre los estados de equilibrio del sistema a una rapidez idéntica en ambas direcciones.

Para las reacciones heterogéneas en donde los componentes se hallan en diferentes fases, existe una fórmula general para la ecuación de la reacción que describe la conversión:

$$0 = \sum_j \sum_i \nu_{ij} A_i^j \quad (1.2)$$

en donde j se refiere a la fase (fase α , B...), i se refiere a los componentes A_i^α , que están en la fase α y que participan en la reacción. Los símbolos A_1, A_2, \dots , denotan las sustancias participantes en la reacción (fórmula química) y la unidad química de cantidad de masa (masa molar), ν_i es el coeficiente estequiométrico de la i -ésima sustancia, \sum_j y \sum_i son respectivamente las sumatorias de todas las fases y todas las sustancias participantes en la reacción. El signo del coeficiente estequiométrico es negativo para los compuestos iniciales y positivo para los productos.

En el equilibrio, la rapidez de formación de los productos es igual a la rapidez de formación de los compuestos iniciales. En el

caso de los procesos al electrodo, esta rapidez está expresada como intensidad o densidad de corriente y se conoce comúnmente como corriente de intercambio (i_0).

Cuando no hay obstáculos termodinámicos v/o cinéticos, el equilibrio se logra espontáneamente, de ahí que para alterar el estado de equilibrio se requiera de la entrada de energía externa (trabajo) al sistema.

La dirección y equilibrio de los procesos químicos están dados usualmente por la energía libre (G) y su cambio. Durante un proceso espontáneo la energía libre decrece, y en el equilibrio permanece inalterada. Por lo tanto cuando la energía libre de un sistema es mínima, el sistema está en equilibrio.

Cuando en un proceso químico los componentes están cargados (procesos electroquímicos), la energía libre (G) es también la función de carga. Si tomamos esto en consideración, entonces el cambio de G a temperatura y presión constantes en la ecuación (1.2) dará:

$$dG_{T,P} = -\sum_1 \mu_1^i dn_1^i + \sum_1 \sum_1 \phi^j dQ_1^j \quad (1.3)$$

en donde μ_1^i es el potencial químico de la i -ésima sustancia en la fase j , dn_1^i es el cambio en la cantidad de la i -ésima sustancia en la fase j , ϕ^j es el potencial interno de la fase j , y dQ_1^j es el cambio en la cantidad de carga que ocurre cuando cambia la cantidad de la i -ésima especie en la fase j .

La ecuación (1.3) da el cambio en la energía del sistema cuando cambia la cantidad de carga o la cantidad de especies durante una reacción.

El potencial eléctrico interno en la fase α denotado por ϕ^α , es idéntico al potencial electrostático en el seno de la fase α . Por eso, el potencial interno es una función de la densidad de carga en el seno de una cantidad de masa dada y su valor se altera por la introducción o remoción de carga dentro de dicha cantidad de masa.

El potencial químico μ_i de la i -ésima especie en una mezcla homogénea dada, está definido por la siguiente correlación.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.4)$$

Esto significa que el potencial químico del i -ésimo componente en una mezcla multicomponente, es el aumento de la energía libre de la mezcla producido por la introducción de una cantidad unitaria del i -ésimo componente en la mezcla cuando se mantienen invariables la temperatura, la presión, y la concentración de los otros componentes (o el número de cargas) en la solución. Lo anterior puede ocurrir sólo si se introduce un componente sin carga en el sistema.

Cuando las moléculas del i -ésimo componente en el sistema tienen una carga z_i , el cambio dn_i de la cantidad de este componente en la fase j va acompañado por un cambio en la carga, mismo que está dado por:

$$dQ_i^j = z_i F dn_i^j \quad (1.5)$$

donde el signo de z_i coincide con la carga de la molécula.

En procesos electroquímicos el electrón también puede ser un componente reactivo, por lo tanto, si tomamos en consideración la ecuación (1.5) podemos reescribir la ecuación (1.3) como:

$$dG_{T,P} = \sum_j \sum_i (\mu_i^j + z_i F \phi^j) dn_i^j \quad (1.6)$$

Con base en la ecuación (1.6), Guggenheim definió el llamado potencial electroquímico de la i -ésima especie en la fase j ($\bar{\mu}_i^j$).

$$\bar{\mu}_i^j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^j} \right)_{T, P, n_{k \neq i}} = (\mu_i^j + z_i F \phi^j) \quad (1.7)$$

El potencial electroquímico del i -ésimo componente es analogo al potencial químico. La introducción de una cantidad unitaria del i -ésimo componente en la mezcla (esto representa una cantidad de carga de $z_i F$), produce un incremento en la energía libre cuando no varían la temperatura, la presión y la concentración de los otros componentes.

El progreso de la reacción química se puede describir como:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1.8)$$

en donde ξ es el avance de la reacción característico del progreso de la reacción.

Si consideramos las ecuaciones (1.7) y (1.8), la ecuación (1.6) se puede reescribir como:

$$dG_{T,P} = \sum_i \nu_i (\mu_i' + z_i F \phi') d\xi = \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i' d\xi \quad (1.9)$$

Entonces, la condición de equilibrio para un sistema que también contiene una reacción química, es un valor mínimo para G como función del progreso de la reacción a temperatura y presión constantes, es decir:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i' = \sum_i \nu_i \mu_i' + \sum_i \nu_i z_i F \phi' = 0 \quad (1.10)$$

Por lo tanto, la reacción ocurre espontáneamente cuando $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ es negativa.

Si en la reacción toman parte especies descargadas ($z_i = 0$), el segundo término del lado derecho de la ecuación (1.10) será cero, y entonces la condición para el equilibrio será:

$$\sum_i \nu_i \mu_i' = 0 \quad (1.11)$$

Para el caso de reacciones homogéneas, la condición se reduce a:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (1.12)$$

Las sumatorias $\sum_i \sum_j \nu_i' \mu_i'$ y $\sum_i \nu_i \mu_i$ se denominan el cambio en la energía libre de reacción ΔG : es decir:

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= \sum_i \sum_j \nu_i' \mu_i' \\ \Delta G_{p,T} &= \sum_i \nu_i \mu_i \end{aligned} \quad (1.13)$$

donde $\Delta G_{p,T}$ representa el cambio de entalpia libre del sistema durante la reacción, suponiendo constantes las actividades de los componentes durante la reacción.

La energía libre de reacción ΔG , define el máximo trabajo que se puede obtener de la reacción bajo las condiciones dadas, por lo tanto, al equilibrio el cambio en la energía libre es nulo $\Delta G=0$, tal como lo muestra la ecuación (1.10).

1.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y TIPOS DE CONDUCTORES (2).

1.2.1 Conductividad eléctrica.

Es la capacidad de una sustancia de permitir el flujo de carga eléctrica a través de ella. La conductividad está determinada por la movilidad de los electrones o iones que contenga la sustancia conductora.

1.2.2 Conductores de primer orden.

Los conductores de primer orden son aquellos en donde los portadores de la carga son los electrones. Se caracterizan por tener una

conducción sin transferencia substancial de materia y por presentar una disminución de esa conductividad con el aumento de temperatura.

La mayoría de los metales, el grafito y varios óxidos como el PbO_2 y el Sb_2O_3 , presentan este tipo de conductividad.

1.2.3 Conductores de segundo orden.

Los conductores de segundo orden manifiestan una conductancia iónica electrolítica, en ellos los portadores de la carga eléctrica son los iones. Este tipo de conductores presenta un incremento en la conductividad cuando hay un aumento en la temperatura.

Algunos ejemplos de este tipo de conductores son las soluciones acuosas con sales disueltas, las sales fundidas y los suelos tales como los saladares y los sedimentarios de origen marino.

1.3 ELECTRODOS(1).

Se llaman electrodos a los sistemas electroquímicos en donde al menos dos fases están en contacto, una de ellas es un conductor de primer orden y la otra es un conductor de segundo orden. Frecuentemente se define a un electrodo como un sistema material en el que toma lugar una reacción de transferencia de carga. Un electrodo mixto es aquel en el que ocurren más de una reacción de transferencia de carga.

1.3.1 Anodo

Se le llama ánodo, al electrodo que es sumidero de electrones y en cuya interfase metal-solución ocurre la dexelectronización de las especies donadoras de electrones, es decir, el ánodo es el electrodo en donde se efectúa el proceso de oxidación de especies.

1.3.2 Cátodo

Recibe el nombre de cátodo, aquel electrodo por donde penetran los electrones a la disolución y en donde se presenta el proceso de electroneización de especies aceptoras de electrones (proceso de reducción).

1.3.3 Electrodo normal.

Se le llama electrodo normal, al electrodo de equilibrio simple en donde la actividad (presión o fugacidad, en el caso de los gases) de los componentes que participan en la reacción electroquímica es igual a la unidad. El estado normal es un estado que debe estar claramente definido.

1.4 CELDAS GALVANICAS.

Cuando dos electrodos tienen en común una solución de electrólito, o sus soluciones de electrólito están conectadas mediante una unión, se forma una celda galvánica. La celda galvánica es un sis-

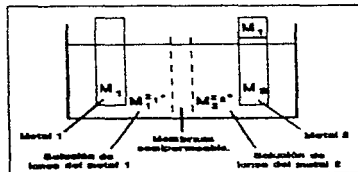


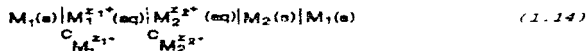
Fig. 11. Diagrama esquemático de una celda galvánica.

tema electroquímico heterogéneo en donde un proceso químico o la igualación de concentraciones puede producir una corriente eléctrica.

En general las celdas galvánicas constan de un electrólito y un metal.

1.4.1 Diagrama de celda.

La celda galvánica puede ilustrarse también mediante un diagrama de celda, que para el caso ilustrado en la figura 1.1 es:



en donde (s) indica fase sólida y (aq) indica solución acuosa. Las barras verticales sencillas indican los límites de fase y las barras quebradas representan las uniones entre líquidos miscibles. Si la barra vertical es doble se considera como nula la diferencia de potencial (potencial de difusión) en la unión.

1.4.2 Diferencia de potencial eléctrico (E).

La diferencia de potencial eléctrico E de una celda galvánica, es la diferencia en el potencial eléctrico entre una terminal metálica conectada al electrodo derecho en un diagrama de celda y una terminal idéntica conectada en el electrodo izquierdo. Esta diferencia de potencial se puede medir con sólo conectar un aparato medidor a la celda.

* El potencial de difusión que aparece en una celda galvánica se puede reducir introduciendo entre los electrodos que poseen soluciones de electrólito de diferente composición, la solución de un electrólito que contenga iones cuyas movilidades sean casi idénticas (puente salino).

La definición anterior también se aplica al caso cuando la corriente fluye a través de la celda.

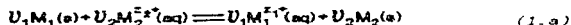
1.4.3 La fuerza electromotriz.

La fuerza electromotriz de una celda química, es el valor límite de E cuando la corriente I que fluye por el circuito externo de la celda es compensada por otra corriente hasta reducirla a cero ($I=0$) y todos los pasos de transferencia en los límites de fase representados en el diagrama de celda (excepto las uniones de electrólito) junto con los procesos químicos en las fases, permanecen en estado de equilibrio. De acuerdo con esto, la fuerza electromotriz también abarca al potencial de difusión fuera del equilibrio.

1.4.4. La reacción de celda y los procesos catódico y anódico.

La ecuación de la reacción que toma lugar en la celda galvánica durante la generación de corriente (reacción de celda), se escribe de acuerdo al diagrama de celda (1.13), es decir, la lectura de izquierda a derecha en la ecuación de la reacción, deberá corresponder en la celda galvánica al desplazamiento de electrones de derecha a izquierda.

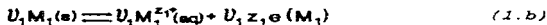
Para ejemplificar esto, se ha escrito la siguiente reacción de acuerdo al diagrama de celda (1.14).



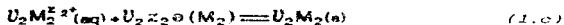
La reacción anterior también se verifica cuando el metal M_1 se sumerge en una solución que contenga iones $M_2^{z_2+}$. En este caso M_1 llega a ionizarse (oxidación) y los iones $M_2^{z_2+}$ se neutralizan (reducción). Sin embargo, con este arreglo los procesos de oxida-

ción y reducción que ocurren en el sistema no se pueden aprovechar para la producción de corriente eléctrica.

Ahora bien, una celda galvánica construida de acuerdo al diagrama (1.14) tiene una reacción electroquímica de oxidación



que ocurre en el ánodo (lado izquierdo del diagrama), y una reacción electroquímica de reducción



que se verifica en el cátodo (lado derecho del diagrama). Ambas reacciones se llevan a cabo en compartimentos separados y el número de carga* de la reacción de celda es en este caso $Z = U_1 z_1 = U_2 z_2$.

Como se puede observar en base a lo anterior, la reacción de celda se puede usar para producir corriente eléctrica, sólo se necesita relacionar a los dos procesos (oxidación y reducción) de tal modo que tomen lugar separadamente en un arreglo como se muestra en la Fig. 1.1.

De acuerdo con el diagrama (1.14), en la celda galvánica los iones metálicos son los portadores de la carga a través del límite de fases entre el conductor de primer orden y el electrolito^b.

* El número de carga siempre es positivo y representa el número estequiométrico de electrones que participan en el proceso que ocurre de acuerdo a la ecuación de la reacción de celda.

^b A los electrodos en donde las cargas se transportan por medio de iones metálicos a través de los límites de fase se les denomina electrodos de metal. En un electrodo simple de metal la reacción electroquímica es la reducción de los iones metálicos hidratados o la ionización del metal.

También se pueden construir celdas galvánicas en las que los electrones, en lugar de los iones, sean los portadores de carga a través del límite entre los conductores de primero y segundo orden.

1.4.5 Potencial de reacción de celda.

El trabajo producido por la reacción química que ocurre en una celda galvánica se transforma en trabajo eléctrico. El trabajo máximo que se puede producir por el proceso químico está dado por la energía libre ΔG de la reacción. El producto de la carga por el potencial es el trabajo eléctrico.

Puesto que durante la reacción de celda se efectúa la transferencia de carga zF , el cambio en la energía libre ΔG debe ser proporcional a este producto. El coeficiente de zF tiene dimensiones de voltaje y se le llama potencial de celda (potencial de reacción de celda) E_{cel} .

De acuerdo con lo anterior, podemos escribir:

$$\Delta G = -zF E_{\text{cel}} \quad \text{ó} \quad E_{\text{cel}} = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (1.15)$$

que es la ecuación que define E_{cel} .

Así entonces, el potencial de la reacción de celda es una cantidad termodinámica intensiva dada por la ecuación (1.15).

Ahora bien, cuando la reacción de celda está descrita por la ecuación estequiométrica general

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1.16)$$

la energía libre es:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.17)$$

en donde μ_i es el potencial químico de la especie individual que participa en la reacción de celda, ν_i es el coeficiente estequiométrico cuyo signo es negativo para las especies iniciales y positivo para los productos.

Puesto que el potencial de la i -ésima especie es:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.18)$$

donde μ_i° es el potencial estandar de la i -ésima especie y a_i es su actividad relativa, entonces podemos establecer a partir de esta ecuación y las ecuaciones (1.15), (1.16) y (1.17), la expresión para el potencial de la reacción de celda.

$$E_{\text{celda}} = -\frac{1}{zF} \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (1.19)$$

El primer término del lado derecho de la expresión es el potencial de la reacción de celda (E°). Dentro de este término, la sumatoria $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ es la energía libre normal de la reacción de celda ΔG° , y el potencial normal de la reacción de celda es:

$$E^\circ = -\frac{1}{zF} \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (1.20)$$

Ya que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$, donde K_a es la constante de equilibrio de la reacción de celda, entonces el potencial de la reacción de celda estará dado por:

$$E_{\text{celda}} = E^\circ - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i$$

o

$$E_{\text{celda}} = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (1.21)$$

La siguiente ecuación muestra la relación que existe entre la fuerza electromotriz medible E_{me} y el potencial de la reacción de

celda.

$$E_{MF} = E_{Oed} + \Delta\varphi_{dH}. \quad (1.22)$$

que es:

$$\lim_{\Delta\varphi_{dH} \rightarrow 0} E_{MF} = E_{Oed} \quad (1.23)$$

de modo que la fuerza electromotriz da el potencial de reacción de celda en una aproximación satisfactoria, siempre y cuando el potencial de difusión sea prácticamente cero.

1.5 ASPECTOS IMPORTANTES DE LA ELECTRODICA (e).

La electroquímica es la rama de la química que se encarga de estudiar la interconversión entre las energías química y eléctrica, de modo que por ser tan amplia, para su estudio se le ha dividido en dos grandes ramas: la iónica, que es la electroquímica de los iones en disolución y sales fundidas, y la electródica, que se ocupa del estudio de los procesos heterogéneos que ocurren en la superficie del electrodo.

La electródica necesariamente abarca la cinética y el mecanismo de los procesos en el electrodo. Así entonces, en la electródica encontramos el estudio del proceso de transferencia de carga a través de la interfase metal-solución, los efectos de ésta sobre la concentración de especies electroactivas en torno al electrodo, la dependencia del proceso electródico con los fenómenos de transferencia de materia y las modificaciones debidas a la existencia, tanto de reacciones químicas acopladas como de transformaciones en otras fases.

Resulta importante señalar que el proceso cinético-electródico

se halla siempre determinado por el paso más lento del proceso total; conocerlo y estudiarlo es tarea importante de la cinética electrodica.

El estudio de los procesos electrodicos tiene su recompensa en los avances logrados no sólo en la industria, sino también en análisis químico, biología, corrosión, acumulación de energía, electrodeposición y electrosíntesis entre muchos otros⁽²⁾.

1.6 POLARIZACIÓN Y SOBREVOLTAJE (1).

En el equilibrio la composición de las fases que conforman el electrodo no varía con el tiempo, sin embargo, el equilibrio no es un estado estático, sino dinámico, en donde los valores absolutos de las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) son iguales, esta densidad de corriente es precisamente la llamada densidad de corriente de intercambio i_0 . Entonces el potencial medido en el electrodo bajo esa condición es el potencial de equilibrio (E_0).

En el caso de electrodos simples, la condición de equilibrio se expresa como:

$$i_a = |i_c| = i_0 \quad (1.24)$$

Sin embargo, cuando se sumerge un metal en un electrolito, pueden ocurrir varias reacciones electrodicas^a al mismo tiempo, formando

^a En un proceso que se efectúa en un electrodo, la rapidez se ve afectada por el área superficial, entonces surge el concepto de densidad de corriente, que es la intensidad de corriente por unidad de área aparente del electrodo.

^b Las reacciones de electrodo son consideradas por su naturaleza reacciones heterogéneas, en las que a diferencia de las reacciones químicas, las especies electroactivas reaccionan directamente con los electrones sin necesidad de una sustancia oxidante o reductora intermedia⁽⁴⁾.

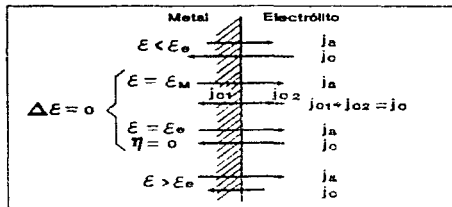


Fig. 12. Diagrama esquemático de los procesos que toman lugar en el límite de fases metal-electrolito. (las flechas son proporcionales a la velocidad del proceso)

así un electrodo mixto. En ese caso se puede desarrollar un potencial combinado E_M que es más o menos constante en el tiempo (con frecuencia tanto al potencial de equilibrio como al potencial mixto se les llama potencial de reposo, indicando con ello que no fluye corriente eléctrica proveniente de una fuente externa a través del electrodo). En este caso la suma de las corrientes catódicas y anódicas de las reacciones de electrodo son iguales, es decir, la rapidez es la misma para los procesos catódicos y anódicos.

$$\sum_1^n j_{a1} = \sum_1^n |j_{c1}| \quad (1.25)$$

en donde $n > 1$.

Sin embargo la igualdad se puede cumplir aunque:

(a) $j_{a1} \neq |j_{c1}|$ o bien

(b) $j_{a1} = |j_{c1}|$

Bajo la condición (a), la composición de las fases que forman el electrodo cambia con el tiempo, es decir, no existe el equilibrio, pero bajo la condición (b) el electrodo se encuentra en estado de equilibrio. Por consiguiente, cuando tratamos con electrodos mixtos, automáticamente debemos inferir que la condición (a) es válida.

Quando se modifica el potencial de reposo, la corriente fluye a través del electrodo. Este fenómeno se puede producir en una celda galvánica si enlazamos dos electrodos mediante un conductor, o bien si conectamos el electrodo a examinar a un circuito apropiado via un electrodo auxiliar. De este modo, el potencial de reposo cambia con el efecto de la corriente eléctrica. Este fenómeno recibe el nombre de polarización. El potencial de electrodo E de un electrodo polarizado, depende de una manera peculiar de la densidad de corriente (entre otros factores más).

Se llama sobrevoltaje η (*) a la diferencia entre el potencial de electrodo E de un electrodo polarizado y su potencial de equilibrio E_0 .

$$\eta = E - E_0 \quad (1.26)$$

Entonces, el sobrevoltaje es la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio, necesaria para permitir el paso de corriente de una cierta magnitud a través del electrodo.

Quando un electrodo mixto tiene un potencial de reposo que no es el potencial de equilibrio, la diferencia entre el potencial del electrodo polarizado y el potencial del electrodo mixto E_M , será el potencial de polarización ΔE del electrodo.

$$\Delta E = E - E_M \quad (1.27)$$

* Usualmente al potencial de electrodo E del electrodo polarizado se le llama simplemente potencial de electrodo.

Si la reacción electroquímica predominante o única en el electrodo polarizado es la oxidación, se dice que ocurre una polarización anódica y el electrodo recibe el nombre de ánodo. Pero si la reacción única o predominante es la reducción, se dice que hay una polarización catódica y el electrodo se nombra cátodo. En el primer caso η y ΔE son positivos, en tanto que en el segundo caso son negativos.

En base a lo anterior, si η y ΔE no son iguales a cero, entonces las densidades de corriente anódica y catódica serán diferentes a una de la otra (Fig 1.2) y la densidad de corriente neta j que pasa por el electrodo será

$$j = j_a + j_c \quad (1.28)$$

en donde j_a es positiva y j_c es negativa.

Usualmente la polarización es causada por la fuerte obstrucción de uno de los pasos consecutivos del proceso electroquímico. Algunos de estos pasos son procesos físicos (difusión, formación de una nueva fase); otros son reacciones químicas o electroquímicas.

Los tipos de polarización y sobrepotencial se especifican atendiendo a que paso se encuentra más obstruido dentro de la sucesión de pasos que comprenden el proceso electroquímico.

1.6.1 El sobrepotencial de difusión (polarización de difusión)

Se presenta cuando la difusión de los materiales en el paso lento del proceso electroquímico, va sea la difusión de los materiales iniciales hacia la superficie del electrodo, o la de los productos desde la superficie del electrodo al seno de la solución. Debido a esto, el paso de corriente hace que la concentración de los materiales iniciales disminuya en la vecindad del electrodo, y que la de los productos aumente en comparación al estado de reposo.

1.6.2 El Sobrevoltaje de cristalización (polarización de cristalización)

También se debe esencialmente a la obstrucción de la difusión. Se presenta cuando el producto del proceso electrodródico es un metal y el ion metálico no puede incorporarse a la red metálica en el sitio de neutralización, entonces, como consecuencia, el ion debe migrar a un sitio apropiado para su incorporación.

1.6.3 El sobrevoltaje de nucleación (polarización de nucleación).

Generalmente se manifiesta solo en el instante en que se inicia el paso de corriente, proporcionando el exceso de energía necesaria para la generación de una nueva fase. Sin embargo, no solo se puede manifestar en el inicio del paso de corriente, también se puede observar en procesos que requieren una formación continua de núcleos debida a una constante separación de fases (generación de gas, separación de microcristales o una sustancia amorfa).

1.6.4 El sobrevoltaje de transferencia (polarización de transferencia).

Ocurre cuando la transferencia de carga es el proceso más obstruido de todos los que conforman el proceso electrodródico total.

El sobrevoltaje de transferencia se puede considerar como la diferencia de potencial eléctrica capaz de reducir la energía de activación de la transferencia de carga, hasta el grado en que esta puede tomar lugar a la densidad de corriente dada, de allí que a este tipo de polarización también se le reconozca como polarización de activación.

1.6.5 El sobrevoltaje de reacción (polarización por reacción).

Se presenta cuando los pasos consecutivos del proceso electro-

dico incluyen una o varias reacciones lentas. Si la reacción química lenta precede a la reacción electroquímica (transferencia de electrones), entonces el paso de corriente puede considerarse como el correspondiente a una concentración de materiales iniciales más baja que la que posee el estado de equilibrio. Si la reacción química ocurre después de la reacción electroquímica, el paso de corriente se considerará como el correspondiente a una concentración de materiales iniciales en el estado de equilibrio.

1.6.6 La resistencia o sobrevoltaje óhmico.

Usualmente es causada por la medición del potencial de electrodo cuando el electrodo por medir está conectado al electrodo de referencia mediante un puente de electrolito. El momento en que fluye la corriente, se genera una diferencia de potencial óhmica en la capa líquida comprendida entre el extremo terminal del puente de electrolito y la superficie del conductor metálico. Esta diferencia de potencial se suma a la medición del potencial de electrodo, y para reducir el error que genera sobre la medición de potencial, se acostumbra colocar la punta del electrodo de referencia extendida dentro de un capilar (capilar de Luggin) contra la superficie del conductor metálico (conductor de primer orden), o bien, la caída de potencial se compensa mediante un circuito adicional que poseen actualmente los aparatos potenciostatos.

1.7 LA DOBLE CAPA

Se le ha dado el nombre de doble capa electroquímica, a la ordenación estructural de la interfase metal-disolución. Dicha ordenación es función de los iones presentes en la interfase, y de las repulsiones y atracciones a que están sometidos.

La separación de cargas que se presenta en la interfase, se

origina a partir de la condición de electroneutralidad que se debe cumplir necesariamente en cada una de las fases conductoras (conductor metálico y solución de electrolito), entonces, aunque entre las fases en contacto se establece una diferencia de potencial, las cargas de una fase permanecen sin reunirse con las cargas de la otra fase, originando así el arreglo estructural propio de la doble capa (6).

1.8 MODELOS DE LA DOBLE CAPA (6).

1.8.1 Modelo de Helmholtz.

Existen varios modelos que describen la distribución de iones en la doble capa. El modelo de Helmholtz es el más sencillo y establece la existencia de una doble capa de cargas: unas del lado del conductor metálico y otras del lado de la solución en posiciones uniformemente distribuidas.

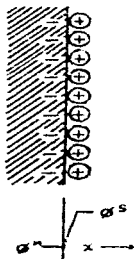


Fig. 1.8.1

Modelo de Helmholtz

Las cargas en exceso del lado del conductor metálico, se hallan compensadas por una cantidad equivalente de iones en el lado de la solución, situados éstos a una distancia mínima fija de la superficie metálica.

Esta configuración denota que el conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas, cuya capacitancia debe ser constante y su potencial linealmente variable con la distancia al conductor metálico.

La experiencia ha demostrado que la capacitancia de la doble capa tiene su dependencia en la densidad de carga superficial, y en última instancia en la concentración de iones⁽¹²⁾.

1.8.2 Modelo de Gouy-Chapman.

El modelo de Gouy-Chapman es un modelo que considera que las cargas en el lado de la solución tienen una distribución estadística y no uniformemente fijada. La distribución de iones es

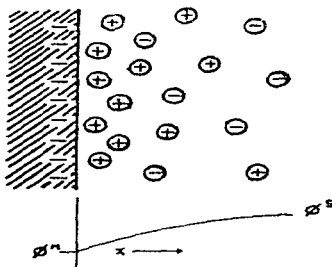


Fig. 1.8.2

Modelo de Gouy-Chapman

semejante a la propuesta por Debye-Hückel, en el aspecto de que considera que la nube de iones alrededor del metal tiene una distribución como la de una atmosfera iónica en las proximidades de la superficie de un metal cargado(7).

El problema de este modelo radica en la suposición de que los iones son cargas puntuales, hecho que los coloca en la libertad de localizarse a una distancia cualquiera del metal, y así generar una distribución uniforme hasta la superficie del metal.

Los resultados experimentales muestran la desviación de este modelo con la realidad, pues los valores de carga y capacitancia calculados con el modelo, exceden en su magnitud a los valores obtenidos experimentalmente.

1.8.3 Modelo de Stern.

Un modelo más elaborada y que considera aspectos de los dos anteriores, es el modelo de Stern. El modelo propone que los iones

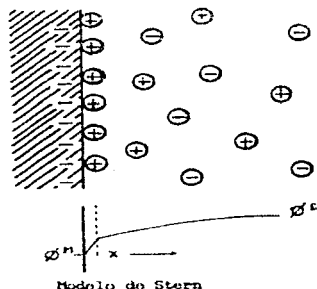


Fig. 1.8.3

se puedan aproximar al metal hasta una distancia determinada (plano de máxima aproximación) y definida por el radio de hidratación de los iones. Fuera de este plano y hacia el seno de la solución, encontramos una distribución continua llamada capa difusa, mientras que dentro de este plano y hacia el metal, encontramos una región compacta denominada capa interna o capa de Helmholtz⁽⁶⁾.

1.8.4 Modelo de Graham.

Aunque el modelo de Stern es un buen modelo, Graham introduce un nuevo modelo al considerar la adsorción específica de iones en el metal, y la explica añadiendo los conceptos de plano interno de máxima aproximación, en donde solamente los aniones adsorbidos pueden llegar, y el concepto de plano externo de máxima aproximación, que es el límite de máximo acercamiento de los cationes⁽⁶⁾. A estos planos también se les conoce como planos de Helmholtz interno y externo respectivamente.

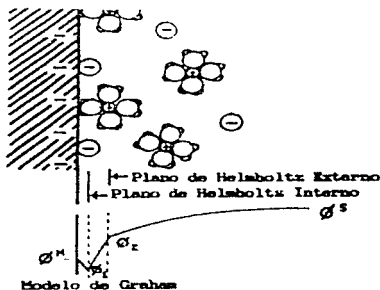


Fig. 1.8.4

Modelo de Graham

1.8.5 Modelo de Bockris, Devanathan y Muller.

El modelo de Bockris, Devanathan y Muller, hace resaltar el papel tan importante que juegan los iones y dipolos de disolvente. La capa difusa queda definida como Graham la concibió, pero la capa compacta se modifica al suponer que los cationes con su nube de solvatación, quedan excluidos de la capa de dipolos orientados de disolvente y que sólo los aniones específicamente adsorbidos son capaces de penetrar en esta capa de disolvente⁽⁶⁾.

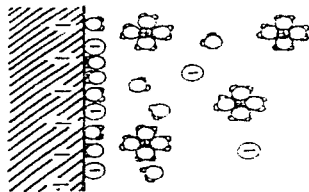


Fig. 1.8.5

Modelo de Bockris Devanathan y Muller

1.9 LA CAPA DIFUSA

El comportamiento de la capa difusa es el de una atmósfera iónica que se extiende desde la superficie del metal hasta el seno de la solución. Si tomamos en consideración que el metal es un plano, se puede establecer que los cambios de potencial al alejarnos en dirección perpendicular a la superficie son decrecientes en forma exponencial y se pueden describir mediante la ecuación:

$$\varphi_1 = \varphi_2 \exp(-kx) \quad (1.29)$$

Esto indica que a distancias del orden de tres veces la distancia de Debye, el potencial toma valores prácticamente insignificantes, lo que a su vez nos conduce a pensar que la capa difusa se puede ignorar en el estudio del transporte de materia a los electrodos, pero esto no siempre puede ser así, como es el caso de las reacciones electroquímicas rápidas.

La distribución de los iones en la capa difusa es una consecuencia del potencial en el plano externo de Helmholtz y depende de la distancia que hay al metal. A distancias por arriba de varias veces la distancia de Debye, los efectos de atracción y repulsión son nulos, de modo que allí se restablece la electroneutralidad.

A distancias cortas del metal la atracción iónica logra valores altos, y más aun a potenciales elevados, produciéndose así repulsiones significativas entre los iones.

1.10 LA CAPA COMPACTA (*)

En el caso de un sistema donde no existen iones adsorbidos específicamente, encontramos que en la región existente entre la superficie del metal y el plano externo de Helmholtz se sitúan moléculas de disolvente. Las moléculas situadas junto al metal conforman una capa de dipolos orientados, y junto a éstas encontramos capas de moléculas orientadas en posiciones intermedias entre las posiciones que adquieren las moléculas de la primera capa y las posiciones que adquieren las moléculas del seno de la solución.

Resulta interesante señalar que una variación de la carga del electrodo siempre genera un efecto de atracción o repulsión en las moléculas de disolvente, que a su vez provoca compresión o expansión de la capa compacta, y que finalmente se traduce en una modificación del valor de la capacitancia.

1.11 ADSORCIÓN POR CONTACTO. ADSORCIÓN ESPECÍFICA O SUPEREQUIVALENTE(*).

El fenómeno de adsorción por contacto se produce cuando la interacción entre el ión y el metal es de tal magnitud que el primero pierde moléculas de solvatación, penetra en la capa compacta y se fija en el metal.

En una discusión de la estructura de la interfase siempre se debe de mencionar que la mayoría de los puntos de la superficie del conductor metálico se encuentran ocupados por moléculas de agua*.

Sabemos que existen fuerzas que actúan entre las moléculas de agua y el conductor metálico, razón por la cual el conductor metálico está casi totalmente cubierto por una capa de dipolos que en su mayoría están orientados en un sólo sentido y por consiguiente originan un valor neto de potencial de dipolos que comúnmente se denota por ΔX .

También sabemos que los iones en disolución se hallan solvatados con moléculas de agua. Algunas de estas moléculas de agua quedan rezagadas cuando los iones se desplazan al azar, sin embargo, las moléculas primarias de hidratación son capaces de seguir al ion en sus movimientos térmicos, debido a que se hallan más fuertemente atraídas por el ion mismo.

Cuando un ion envuelto por la capa de hidratación primaria viaja hacia el conductor metálico, sus moléculas de agua chocan con las moléculas de agua orientadas sobre la superficie del conductor metálico, las capas electrónicas comienzan a interpenetrarse hasta que se genera una repulsión como consecuencia de la interacción, y entonces los iones adquieren una ordenación O (Fig 1.10.1) correspondiente a una capa de iones hidratados en contacto con un conductor metálico solvatado.

* El recubrimiento real de la superficie metálica con moléculas de agua puede llegar a ser superior al 70%.

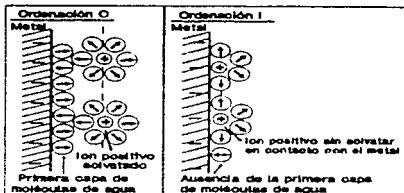


Fig. 1.10.1 Tipos de ordenación de los iones adsorbidos sobre el metal.

Se le llama plano exterior de Helmholtz (Outer Helmholtz Plane) OHP al plano trazado a través del lugar geométrico de esos iones hidratados, y a la distancia entre el OHP y la superficie metálica (el plano que pasa por el borde exterior de los átomos de sustrato) se le conoce como la distancia de máxima aproximación en la ordenación O.

Ahora bien, existe la posibilidad de que los iones ubicados en OHP puedan acercarse aun más a la superficie del metal para adsorberse por contacto, es decir, pasar del OHP al IHP (Inner Helmholtz Plane) plano interno de Helmholtz (Fig 1.10 1), obviamente para que esto ocurra, los iones deberán despojarse de una parte de su capa primaria de solvatación y desplazar a las moléculas de agua de los puntos en que se encuentran sobre la superficie del metal. Ambos procesos indudablemente producirán un cambio en la energía libre, la cual, en suma, corresponderá al proceso total de pasar un ion del OHP al IHP.

El hecho de que un ion pase del OHP al IHP, está determinado por la espontaneidad del proceso. Para algunos iones como Ca^{2+} , Cl^- , Br^- y I^- , el proceso es espontáneo (ΔG es negativa), pero para otros como Na^+ , K^+ y F^- , el proceso no es espontáneo (ΔG es positiva).

Ahora bien, la hidratación depende mucho del radio de los iones, por lo tanto, no debemos sorprendernos al encontrar una correlación

entre el radio iónico y la adsorción por contacto. Los iones grandes como Cs^+ , Cl^- , Br^- y I^- , son precisamente los que pierden energía libre durante el proceso de adsorción por contacto, mientras que los iones más pequeños como Na^+ , K^+ y F^- , están más fuertemente envueltos por sus capas de hidratación, y de ellos no podemos esperar que manifiesten la adsorción por contacto.

Fijemos ahora nuestra atención sobre el fenómeno de adsorción de iones negativos sobre una superficie metálica cargada negativamente. Anteriormente este fue un problema que dejó intrigado a todo mundo, pues se creía que la distribución de carga en la parte de la interfase frente a la disolución estaba gobernada exclusivamente por fuerzas coulombianas simples. Bajo este prejuicio, era imposible explicar la adsorción de cargas negativas sobre un conductor metálico cargado negativamente. Se buscó una salida y se adoptó el término *adsorción específica* para hablar del fenómeno de adsorción que ocurre por medio de un mecanismo desconocido.

Actualmente ya existe un grado bastante elevado de comprensión acerca de la verdad de esta situación y últimamente se ha usado también el término *adsorción superequivalente* basado en una consecuencia de la adsorción por contacto. Como las fuerzas no son puramente coulombianas, no se hace estrictamente necesaria la existencia de una igualdad entre la densidad de carga sobre el metal y el IHP.

$$|q_M| < |q_{AC}|$$

M metal

AC adsorción por contacto

Es decir, no existe una equivalencia de carga sobre el IHP, sino una *superequivalencia*.

Dada la condición $|q_{AC}| > |q_M|$, en el caso de iones negativos, éste se traduce en la adsorción de los iones por contacto sobre un electrodo cargado positivamente, con el desarrollo adicional de una

carga positiva difusa que mantiene la electroneutralidad global a través de la interfase, es decir:

$$Q_M = Q_{AC} + Q_d \quad d \text{ difusa}$$

Por esto, el término "adsorción superequivalente" es tan sólo una descripción formal contrastante con el término adsorción por contacto y que sugiere un modelo de la estructura de la interfase.

1.12 ECUACION DE BUTLER-VOLMER

Como ya hemos visto, para que un ion intercambie electrones con el metal, deberá despojarse de sus moléculas de solvatación, viajar a la superficie metálica, aceptar o ceder electrones y reestructurar su esfera de solvatación. Este proceso, al igual que el que sigue un ion que se desprende del plano interno para viajar a la solución e integrarse al bulco, son procesos activados, cuyas constantes de rapidez se pueden expresar por:

$$k = B \exp^{-\Delta G/RT} \quad (1.30)$$

donde B es una constante, ΔG es la función de Gibbs de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Como ya sabemos, un proceso de óxido-reducción involucra siempre la transferencia de electrones, y las densidades de corriente originadas en estos procesos, son las velocidades multiplicadas por la carga asociada a las sustancias producidas. Entonces, existe una cantidad de corriente catódica

$$j_c = F k_c [Ox] \quad (1.30a)$$

procedente de una reducción, y una densidad de corriente anódica

$$j_a = F k_a [\text{Red}] \quad (1.30b)$$

procedente de una oxidación que son opuestas la una de la otra. Así que la densidad de corriente neta que fluye por la superficie del electrodo, es indudablemente la diferencia entre ellas, es decir:

$$j = j_a - j_c = F k_a [\text{Red}] - F k_c [\text{Ox}] \\ = F B_a [\text{Red}] e^{-\Delta G_a / RT} - F B_c [\text{Ox}] e^{-\Delta G_c / RT} \quad (1.31)$$

En un sistema electroquímico en el que una especie gana o pierde electrones, al situarse en la región de la doble capa (donde el potencial del electrodo es φ_M y el potencial de la solución es φ_s) habrá una contribución eléctrica al trabajo dada por $e\Delta\varphi$. Por lo tanto, la función de Gibbs de activación correspondiente al estado de transición, estará dada por $\Delta G^\ddagger + \alpha F \Delta\varphi$ para una reducción, y por $\Delta G^\ddagger - (1-\alpha) F \Delta\varphi$ para una oxidación.

Estas dos funciones de Gibbs para la activación, se pueden sustituir por los valores utilizados en la ecuación para j y así obtener la expresión:

$$j = [F B_a [\text{Red}] e^{-\Delta G_a^\ddagger / RT}]_0 (1-\alpha) F \Delta\varphi / RT - [F B_c [\text{Ox}] e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT}]_0 - \alpha F \Delta\varphi / RT \quad (1.32)$$

que evalúa la densidad de corriente neta en función de la diferencia de potencial.

Si recordamos que el potencial está dado por $\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{eq}$, donde $\Delta\varphi$ es la diferencia de potencial y $\Delta\varphi_{eq}$ es la diferencia de potencial al equilibrio, y lo aplicamos a las ecuaciones para j_a y j_c , obtenemos:

$$j_a = [F B_a [\text{Red}]_0 e^{-\Delta G_a^\ddagger / RT}]_0 (1-\alpha) F \Delta\varphi_{eq} / RT e^{(1-\alpha) \eta F / RT} = j_{a,0} e^{(1-\alpha) \eta F / RT} \quad (1.33)$$

$$j_c = [F B_c [\text{Ox}]_0 e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT}]_0 e^{-\alpha F \Delta\varphi_{eq} / RT} e^{-\alpha \eta F / RT} = j_{c,0} e^{-\alpha \eta F / RT} \quad (1.34)$$

y si consideramos que las densidades de corriente al equilibrio son iguales, y llamamos j_0 a j_a y j_c , podemos simplificar las ecuaciones para obtener la ecuación de Butler-Volmer(7).

$$j = j_0 \left(e^{(1-\alpha)F\phi/RT} - e^{-\alpha F\phi/RT} \right) \quad (1.35)$$

1.13 TRANSPORTE DE MATERIA

Hasta ahora nos hemos ocupado en emitir razonamientos basados en la suposición de que la actividad de la especie electroactiva es siempre la misma: está en el seno de la solución, o en la superficie del metal. Esto no es totalmente cierto, en tanto que la actividad de la especie se modifica por el proceso electroquímico: mismo que en la mayoría de las veces es más rápido que el proceso de transporte de materia. Esto quiere decir que las actividades de las especies junto al electrodo, varían con el paso de corriente, y dependen directamente del transporte de éstas a través de la doble capa.

Para que se presente el fenómeno de transporte en un sistema, es preciso modificar la condición de equilibrio de éste, variando alguna de sus propiedades. La generación de este gradiente puede tener su origen en tres propiedades principales, que dan origen a tres diferentes modos de transporte.

1.13.1 La convección

La convección es el modo de transporte que se genera cuando la temperatura, la presión o la densidad de un sistema, no es la misma en todas sus localidades. Para anular este fenómeno, basta con mantener constante la temperatura del sistema sin que requiera agitación y asegurando densidad constante.

1.13.2 La migración

La migración se produce cuando entre dos puntos del sistema se establece una diferencia de potencial, de modo que los iones existentes en la disolución, se desplazan a través del campo. El efecto de la corriente de migración puede minimizarse si se añade una alta concentración de un electrolito inerte a la disolución.

1.13.3 La difusión

La difusión, que por cierto ocupa un lugar importante en el estudio de los procesos al electrodo, es el mecanismo de transporte de materia, que surge como respuesta a una diferencia de actividades para la misma especie en dos puntos diferentes de un sistema.

1.14 DIFUSIÓN A RÉGIMEN ESTACIONARIO EN UN ELECTRODO PLANO*

Para un electrodo prácticamente plano, en contacto con una solución de especie electroactiva, exceso de electrolito indiferente y bajo una agitación entérgica, consideraremos que la reacción electroquímica se lleva a cabo a régimen estacionario controlado por difusión. La capa en la que se efectúa este proceso, llamada capa de difusión, debe su espesor al tipo y rapidez de agitación. Entonces, la rapidez de la reacción bajo tales condiciones, depende de la velocidad con que los materiales electroactivos se acercan o se alejan del electrodo.

Ahora, si n es el número de electrones intercambiados, D la difusividad de la especie electroactiva, n el subíndice para indicar que se trata del seno de la solución y δ el espesor de la capa de difusión, podemos escribir:

* Al electrolito inerte se le suele identificar también como electrolito soporte o electrolito indiferente.

$$i = -\frac{zFD}{\delta}(C^S - C^E) \quad (1.36)$$

como una expresión para la densidad de corriente.

Si la concentración en la superficie del electrodo es nula, la densidad de corriente alcanza un valor límite descrito por la expresión:

$$i_L = -\frac{zFD}{\delta} C^S \quad (1.37)$$

Cabe señalar que en condiciones de control difusional, el valor de densidad de corriente límite para una reacción en particular, es la misma aunque el potencial de electrodo se incremente, es decir, la reacción no se producirá más de prisa de lo que corresponde a i_L , ya que el proceso de transporte en el seno del electrolito es incapaz de suministrar especies electroactivas a la interfase a una rapidez mayor.

1.15 PROCESO DIFUSIONAL EN UN ELECTRODO GOTERANTE DE METAL LIQUIDO

Cuando consideramos el transporte de materia hacia el electrodo de gotas de metal líquido, debemos tomar en cuenta que la gota representa una esfera en expansión, y por lo tanto, tenemos que pensar en el movimiento radial de la disolución hacia la superficie de la esfera a causa de su crecimiento. Ese movimiento genera la convección y entonces el transporte de materia toma lugar por difusión convectiva.

La velocidad de convección calculada a partir del crecimiento del radio de la esfera es igual a $r/3t^{3/2}$, en donde r es el radio a un tiempo igual a la unidad y t es la distancia de un punto de la disolución al centro de la esfera.

Si introducimos la velocidad de convección y las condiciones de difusión esférica en la ecuación $\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla^2 N_B$ que representa la

variación de la concentración con el tiempo, podemos obtener a partir del teorema de Gauss la expresión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{a^3}{3r^2} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (1.38)$$

en donde las condiciones límite son:

$$a \ t = 0 \ y \ r > 0 \quad \text{tenemos } C = C^B$$

$$a \ t > 0 \ y \ r = r_0 \quad \text{tenemos } C = C^M$$

$$a \ t > 0 \ y \ r \rightarrow \infty \quad \text{no tenemos } C = C^B$$

los índices *S* y *M* indican respectivamente si se trata del seno de la solución o de la superficie del metal, r_0 es el radio de la esfera que es igual a $at^{1/3}$ ya que el volumen de la gota se incrementa a una velocidad constante de $(4/3)\pi a^3$.

La ecuación (1.38) se puede expresar en función de la distancia de un punto a la superficie de la gota $x = r - r_0 = r - at^{1/3}$. Como el radio máximo de la gota excede en mucho a la distancia de difusión, sólo se necesita considerar aquellos términos en los que $x/at^{1/3} \ll 1$. Aplicando esta simplificación y despreciando el segundo término del parentesis, la ecuación (1.38) toma la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.39)$$

Si se resuelve la ecuación diferencial anterior, se obtiene la expresión para el gradiente de concentración en la superficie de la gota metálica.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{7}{3\pi D t} \right)^{1/2} (C^B - C^M) \quad (1.40)$$

Ahora bien, sabemos que en un electrodo goteante de mercurio, la gota que va creciendo hasta desprenderse es prácticamente esférica.

de tal modo que la distribución de las especies junto al electrodo debe de presentar una simetría esférica (la concentración de las especies es idéntica en todos los puntos de igual distancia al centro de la gota). Esto permite afirmar que la concentración de las especies junto al electrodo es función de la distancia que existe entre un punto al centro de la esfera, y de la rapidez de crecimiento de la gota. En consecuencia, el transporte de materia en el electrodo de gotas de mercurio corresponde a un modelo de esfera en expansión, cuyo gradiente de concentración está descrito por la ecuación (1.40) y su densidad de corriente límite se representa por:

$$i_L = zF \left(\frac{I}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} C^s \quad (1.41)$$

Si r_0 es el radio de la gota en un tiempo t transcurrido durante su crecimiento y m es la masa de mercurio que fluye por unidad de tiempo, podemos escribir para la masa de una gota en un tiempo t que:

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho = mt \quad (1.42)$$

en donde ρ es la densidad de mercurio.

Si en la expresión anterior despejamos el radio r_0 , podemos establecer una ecuación que permita calcular el área de la superficie de la gota a un tiempo t dado.

$$\begin{aligned} r_0^3 &= \frac{3mt}{4\rho\pi} \\ A &= 4\pi r_0^2 \\ A &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \left(\frac{3mt}{\rho} \right)^{2/3} \quad (1.43) \end{aligned}$$

Y al multiplicar la ecuación de la densidad de corriente límite (1.41) por el área del electrodo (1.43), se obtiene la expresión de la intensidad de corriente límite.

$$I_L = zF \left(\frac{z}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} C^b \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \left(\frac{3\pi t}{\rho} \right)^{2/3}$$

$$I_L = 706 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C^b \quad (1.44)$$

Con procedimientos de medida adecuados se puede seguir la variación de la corriente con el tiempo, pero los sistemas habituales de medida, debido a su inercia, no siguen fácilmente esta variación. Por esta razón es conveniente trabajar con la intensidad de corriente media definida como:

$$\bar{I}_L = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} I_L dt$$

$$I_L = 607 z D^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} C^b \quad (1.45)$$

que es la ecuación de Ilkovic, muy conocida en polarografía⁽⁶⁾

1.16 POLAROGRAFÍA

La polarografía es una técnica en la que se mide la intensidad de corriente en función de la diferencia de potencial entre dos electrodos. La densidad de corriente límite depende de la movilidad, la carga y la concentración de los iones electroactivos. Cuando hacemos crecer la diferencia de potencial hasta un cierto valor característico, alcanzan el valor máximo de densidad de corriente propio de una especie; si existen varias especies, un barrido amplio de la diferencia de potencial mostrará una serie de valores de densidad de corriente límite característicos de cada especie en particular⁽⁷⁾.

El electrodo goteante tiene la ventaja de ser un electrodo cuya superficie se está renovando continuamente, a diferencia de otros electrodos en los que su superficie se contamina con relativa facilidad. El crecimiento continuo de la superficie del electrodo goteante genera una agitación de la capa de difusión, de modo que el electrodo en el curso de la electrólisis se va encontrando con capas de líquido menos perturbadas por la electrólisis(2).

Otra ventaja que ofrece este electrodo, dadas sus características, es la reproducibilidad de los resultados.

El electrodo goteante consta de un tubo capilar de 0.03 a 0.05 mm de diámetro interior, el cual genera pequeñas gotas esféricas que emergen periódicamente. La emanación de gotas se regula con la altura de la columna de mercurio, altura que deberá ser suficiente para producir gotas con un periodo de 1 a 8 seg/gota. Es necesario cumplir con este periodo de goteo para asegurar así las condiciones que favorecen al régimen de difusión.

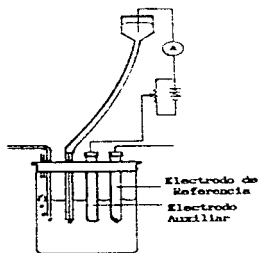


Fig. 1.16.1

1.17 REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Los procesos electroquímicos son por naturaleza reacciones heterogéneas que se verifican en la interfase iónica-electrónica. Estas rutas electroquímicas son mucho más limpias que las rutas químicas; con frecuencia utilizan materias primas más simples y baratas, y por si fuera poco, tienen la ventaja de ser muy bien controladas por medio del potencial de electrodo.

Para controlar el potencial de electrodo en una reacción electroquímica de laboratorio, se utiliza un aparato llamado potencióstato, el cual está diseñado para controlar automáticamente el potencial del electrodo de trabajo, manteniéndolo en un valor predeterminado a voluntad del operador.

Para poder llevar a cabo una reacción de síntesis electroquímica, es necesario entender las variables de reacción, la interrelación de unas con otras, y adionar a éstas, la consideración de aquellas que aporta el fenómeno electroquímico.

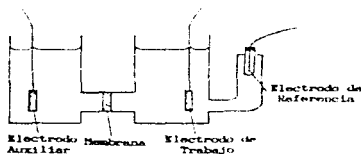


Fig. 1.17.1

Es frecuente, cuando se hace una electrosíntesis a escala de laboratorio, utilizar una celda que dispone de tres compartimentos. En ella, el ánodo, el cátodo y el compartimento del electrodo de referencia están separados. Para efectuar la separación se utilizan membranas que permiten el intercambio iónico. La separa-

ción entre anolito y catolito evita que se generen productos indeseables por mezclado de soluciones(9).

1.18 VARIABLES DE DISEÑO DE UN RRACTOR ELECTROQUÍMICO.

Como ya se dijo anteriormente, para poder realizar una síntesis electroquímica es necesario identificar cada una de las variables de la reacción, y reconocer la interrelación que existe entre ellas.

El conjunto de variables que se consideran en un proceso de electrosíntesis incluye a las variables químicas usuales, que en adición a las variables electroquímicas conforman una larga lista de conceptos que manejar.

Variables Usuales	Variables Electroquímicas
Concentración de: • disolvente/electrólito soporte • sustrato • otros componentes Temperatura Presión pH Tiempo	Potencial de electrodo Densidad de corriente Materiales de los electrodos Campo eléctrico Adsorción Diseño de la celda: • seccionamiento (varios compartimentos) • separador (de membrana o poroso) • celda (estática o de flujo)

Fig. 1.18.1

Quizá la lista tan larga de variables hace pensar que el control de una electrosíntesis es una tarea enormemente compleja, sin embargo, gracias al control potencioestático que se puede tener sobre un proceso de electrosíntesis, es posible sustituir el complicado manejo de tantas variables, por la sencilla y rápida operación de un potencioestado.

1.19 DENSIDAD Y EFICIENCIA DE CORRIENTE.

Generalmente la distribución de corriente sobre los electrodos de una celda no es uniforme, y aunque podemos encontrar distribuciones de corriente bastante uniformes, sobre todo cuando el arreglo geométrico de los electrodos en la celda es una configuración sencilla, en general uno tiene que considerar una distribución de corriente desigual sobre los electrodos.

La distribución de la densidad de corriente sobre los electrodos es de gran importancia, sobre todo porque una irregularidad en ella puede generar una variación local del espesor de un metal depositado, o la corrosión desigual en los electrodos de una celda de electrolisis industrial, o quizá una ineficiencia de energía en una batería, además, una distribución desigual de la densidad de corriente, puede disminuir la eficiencia del proceso electroquímico. Esto último se puede entender si consideramos la Fig. 1.19.1 que muestra dos patrones de distribución de corriente representados mediante la densidad de las líneas de corriente.

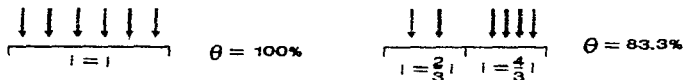


Fig 1.19.1

Supongamos que una corriente constante I fluye hacia el electrodo, si la distribución es uniforme (Fig. 1.19.1.a), la eficiencia que se obtiene es de un 100%, pero si la densidad de corriente está distribuida de tal manera que en un lugar del electrodo la densidad de corriente local es de $2/3 ia$ y en otro lado es de $4/3 ia$, entonces resultará una eficiencia del 83% (Fig. 1.19.1.b). Esta ineficiencia se debe a que sobre un lado del electrodo, una parte de la densidad de corriente, la cual excede a la densidad de corriente límite ($4/3 ia$), se consume por una reacción lateral.

Así entonces, en base a lo anterior, podemos definir a la eficiencia de corriente como la razón de la cantidad de corriente teórica a la cantidad de corriente que en la práctica se requiere para llevar a cabo un proceso.

1.20 MASA CONVERTIDA EN UN REACTOR ELECTROQUIMICO⁽¹²⁾.

El flujo de corriente a través de un electrodo de trabajo, es en parte una función del voltaje de la celda. La energía usada para un proceso, es el producto de voltaje, corriente y tiempo. Así que si la eficiencia de corriente es I , aplicamos la ley de Faraday tendremos:

$$m = \frac{M}{zF} It \quad (1.48)$$

donde m es la masa convertida, M la masa molar, F la constante de Faraday, I la corriente, t el tiempo y n el número de carga de la reacción electroquímica.

Si la eficiencia de corriente θ° es menor a 1 ($\theta^{\circ} < 1$), entonces se debe corregir el dato de masa convertida, multiplicando el lado derecho de la ecuación anterior por la fracción θ° .

1.21 RAPIDEZ DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

Cuando diferenciamos la ley de Faraday con respecto al tiempo t ,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{zF} I = r \quad (1.47)$$

obtenemos una ecuación que nos muestra claramente la proporcionalidad que existe entre la corriente y la rapidez de reacción r .

1.22 VOLTAJE DE CELDA⁽¹⁾.

El estudio cinético de una reacción electroquímica no está completo si solamente describimos superficialmente la relación que existe entre la corriente y el voltaje de la celda. Por eso, si deseamos hacer un estudio detallado de una reacción electroquímica, necesitamos desarrollar el voltaje de la celda en sus componentes:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ} + \eta_{\alpha} + \eta_{\text{c}} + \sum jR \quad (1.48)$$

E_{celda} (V) es el voltaje de la celda, E° (V) es el voltaje reversible, η_{α} (V) es el sobrevoltaje anódico, η_{c} (V) el sobrevoltaje catódico, j (A/cm²) la densidad de corriente y R (ohm cm²) la resistencia correspondiente al área activa del electrodo.

En la expresión (1.48) se puede apreciar que cada uno de los componentes del voltaje de la celda está relacionado en forma diferente con la densidad de corriente, por lo cual, un análisis individual de estos componentes permite comprender más claramente la cinética de la reacción electroquímica.

1.23 CONTROL POR TRANSFERENCIA DE CARGA

Cuando la transferencia de electrones o iones a través de la

interfase, es la etapa determinante de la velocidad de reacción electroquímica, entonces se manifiesta una relación exponencial entre la densidad de corriente y el sobrepotencial: misma que queda descrita por una versión modificada de la ecuación de Butler-Volmer anteriormente estudiada para una curva de polarización.

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right) \right] \quad (1.49)$$

donde z es el número de carga intercambiada.

Una expresión similar a la ecuación de Arrhenius, describe la relación exponencial que existe entre la densidad de corriente y el sobrepotencial.

$$K = K_m \exp \left(\frac{U_A}{RT} \right) \quad (1.50)$$

Así entonces, la densidad de corriente es proporcional a la constante K , y por eso, para muchos casos, una gráfica de $\log i$ vs $1/T$ produce una línea recta.

1.24 CONTROL POR TRANSPORTE DE MASA O REACCIÓN PRECEDENTE

En un proceso electroquímico donde el suministro de reactivos al electrodo se halla limitado por el transporte de masa, o por una reacción intermediaria, se puede manifestar una caída en la concentración de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, produciéndose con ello un cambio en el potencial.

Si el proceso electroquímico toma lugar en una secuencia simple de dos pasos, donde el primero puede ser una difusión convectiva o una reacción química heterogénea; entonces la combinación de estos con la reacción de transferencia de carga (segundo paso), según lo muestra el esquema (1.24.1), resultará en la obtención de la relación (1.51)

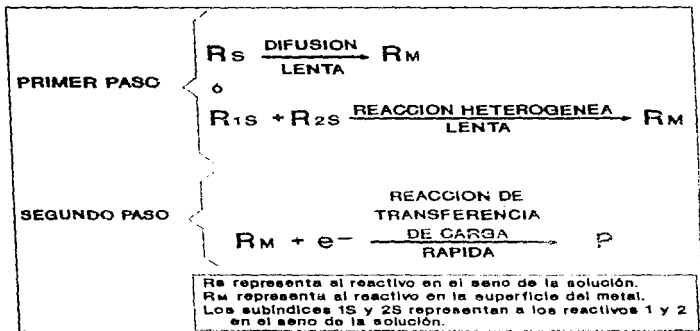


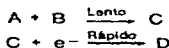
Fig. 1.24.1

$$j = j_L \left[1 - \exp\left(\frac{nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (1.51)$$

La densidad de corriente límite j_L está determinada, por el paso más lento, que en este caso puede ser la difusión convectiva, o una reacción química acoplada. Esto en términos de η se expresa como:

$$|\eta| = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (1.52)$$

Si el paso determinante de la rapidez del proceso total es una reacción química homogénea que precede a la reacción de transferencia de carga, entonces la relación resultante será más compleja que la relación (1.51), es decir, si la secuencia de pasos es:



entonces la relación resulta ser:

$$j = j_L \left[1 + \exp\left(\frac{2nF\eta}{RT}\right) - 2 \exp\left(\frac{nF\eta}{RT}\right) \right]^{1/2} \quad (1.53)$$

...
...
...

Tras esta breve introducción continuaremos con la propuesta de los experimentos, la cual constituye el tema central de nuestro próximo capítulo y es preludeo al desarrollo de cada experimento en los capítulos subsecuentes.

CAPITULO 2

PROPUESTA DE EXPERIMENTOS

Después de revisar algunos conceptos fundamentales en el capítulo anterior, ahora en este capítulo se desarrollarán cuatro diferentes propuestas de experimentos.

En estas propuestas se busca presentar una idea concreta de cada experimento y exponer los principios teóricos que se les aplican a cada uno en particular; sin olvidar mencionar el tipo de resultados que se busca obtener y el correspondiente análisis al que se someterán dichos resultados.

2.1 PROPUESTA PRIMERA

Estudio de la adsorción de iones sobre un electrodo goteante de mercurio.

Los fenómenos electrocapilares son fenómenos que se presentan en la frontera metal-solución y se relacionan con el comportamiento que presenta la tensión superficial como una función del potencial impuesto. Estos fenómenos tienen su origen en la adsorción de iones y moléculas en la superficie del metal, que determinan el comportamiento y estructura de esa zona. Aunque esta zona es sumamente delgada (decenas de Angstroms), no debemos olvidar que es ella la que rige el proceso electródico.

En cierto modo, es difícil pensar en la obtención de resultados experimentales que sean prueba clara de que estos fenómenos de adsorción ocurren en la superficie del conductor metálico; especialmente cuando pensamos en el caso de una superficie metálica sólida, en donde la medición de la tensión superficial es una tarea difícil y en cierto modo inexacta. Es por ello que las mediciones con este propósito, tienen su mayor trascendencia cuando se utiliza un metal líquido como el mercurio, el cual por sus características, goza de una gran aceptación en este campo de la electródica.

Comunmente las mediciones experimentales de tensión superficial se representan gráficamente contra el potencial correspondiente, dando así lugar a las denominadas curvas electrocapilares.

Las curvas electrocapilares se caracterizan por su forma parabólica, y aunque esta forma es común para casi todos los diferentes casos de especies en solución, de un caso a otro se presentan diferencias en cuanto a la colocación del máximo y a la evolución de las pendientes de la curva.

Dado que las curvas electrocapilares constituyen un recurso preliminar para efectuar estudios de adsorción de especies en elec-

troquímica, nos permitiremos proponer una experiencia de laboratorio, que lleve a establecer conclusiones sólidas acerca del comportamiento particular de diversos electrólitos respecto de este fenómeno. Para ello, consideraremos tres diferentes electrólitos cuyo catión sea común, y con la ayuda de un potencióstato y un electrodo goteante de mercurio, efectuaremos las mediciones, que después de procesadas, nos permitan disertar acerca de los fenómenos de adsorción en la doble capa. Las principales herramientas que utilizaremos para establecer conclusiones son dos en particular: el cálculo de la carga que adquiere el metal a diferentes potenciales y la posición en que se ubica el máximo electrocapilar (potencial de carga nula) sobre la escala de potenciales⁽¹⁰⁾.

2.2 PROPUESTA SEGUNDA

Prueba de control difusional en un electrodo goteante de mercurio.

Cuando hablamos de un proceso de transformación de especies en solución debida al paso de corriente a través de una celda electrolítica, no solamente nos referimos al proceso de transferencia de electrones como si este fuese el único involucrado en la operación, sino que estrictamente hablando, nos referimos al conjunto de etapas que se presentan encadenadas la una con la otra para conformar el proceso global observado. Esto quiere decir que un proceso electroquímico no solo consta del paso de transferencia de electrones, sino que existen además de éste, otros que por ahora no mencionaremos⁽¹¹⁾ para enfocarnos al de transferencia de masa por difusión.

El electrodo goteante de mercurio posee características muy particulares que lo ponen en ventaja sobre otros electrodos, las más importantes que podemos mencionar son: la renovación constante de la superficie metálica, la sencillez de manejo que presenta y la

agitación continua que se produce en la capa de difusión debido al crecimiento de la gota. Sin embargo, para que su funcionamiento sea eficaz y las ecuaciones que rigen su comportamiento tengan aplicación a un proceso controlado por difusión, éste deberá ajustarse a las restricciones de tiempo de goteo (1.5 a 8 seg)* y de intervalo de potenciales de trabajo (0.5 V a -1.5 V), además de las que demandan su instalación y cuidados(12).

Debido a la facilidad y simplicidad de manejo que ofrece el electrodo goteante de mercurio, la prueba que se aplica con bastante frecuencia para verificar el control de la corriente límite por la difusión, es la correlación de la corriente límite polarográfica con la altura de la columna de mercurio.

Como ya se expuso anteriormente (sec 1.14) para un proceso que ocurre en un electrodo goteante de mercurio y que está regido por difusión, la expresión que aplica para la corriente límite es:

$$i_L = 607 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C^0 \quad (1.45)$$

de tal modo que si se presenta el caso contrario (proceso no controlado por difusión), la descripción del comportamiento no será posible mediante esta ecuación. Esto quiere decir que la aplicación de la ecuación a un proceso no regido por difusión, produciría una desviación incongruente, que por sí misma constituiría la prueba irrevocable de que el proceso en efecto no está controlado por la difusión.

Es en esta última afirmación que nos basamos para proponer un par de experimentos consistentes en estudiar dos diferentes especies en solución: en una el control es difusional y en la otra es no difusional. Para ese propósito, recurriremos al análisis gráfico que se puede aplicar, cuando sabemos que la relación de

* El período de goteo tiene unidades de seg/gota²⁰

proporcionalidad que guardan la corriente límite y la altura de la columna efectiva^b es

$$I_L \propto h_{ef} \sqrt{v} \quad (2.1)$$

Así entonces, una representación gráfica (I_L vs $h_{ef} \sqrt{v}$) de los resultados obtenidos en las experiencias de laboratorio indicará cuando el proceso es o no difusionalmente controlado.

2.3 PROPUESTA TERCERA

Influencia de la temperatura sobre las reacciones electroquímicas.

En la cinética de reacciones homogéneas se suele estudiar la influencia que tiene la temperatura sobre la rapidez de la reacción.

De igual modo, en cinética electroquímica podemos efectuar este estudio con las herramientas de la cinética tradicional.

La cinética tradicional establece la ecuación de Arrhenius como el modelo capaz de describir la relación existente entre la temperatura y la rapidez de la reacción, y enfoca su aplicación al cálculo de dos parámetros: el factor de frecuencia B y la energía de activación aparente K_a .

$$k = B e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2.2)$$

En cinética electroquímica, un modelo como el de Arrhenius funciona también para describir la relación exponencial que existe entre la temperatura y la rapidez de la reacción. Se trata de un modelo que

^b La altura de la columna efectiva h_{ef} , es el valor de la altura de la columna h corregido por un término de contrapresión h_{ca} debido a la tensión superficial ($h_{ef} = h - h_{ca}$).

involucra una constante de rapidez heterogénea k (cm/s), un término de energía de activación ΔG^\ddagger (J/mol) y una constante Z con las mismas unidades que k , y que dan forma a la ecuación :

$$k = Z e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (2.3)$$

Cabe señalar aquí, que la densidad de corriente es proporcional a la constante k

Ahora bien, ΔG^\ddagger , y por consiguiente el flujo de corriente, dependen de la especie que migra y de la diferencia de potencial entre su estado inicial y su estado de transición; lo que indica que la corriente neta depende del sobrepotencial. Esto ocurre si la temperatura y las demás variables permanecen constantes.

Para el experimento propuesto, no nos centraremos en observar el cambio que sufre la densidad de corriente con la variación del sobrepotencial, sino que fijaremos nuestra atención en el efecto que tiene la temperatura absoluta (T) sobre la velocidad de la reacción.

Un razonado y manejo matemático de la ecuación (2.3), nos permite establecer la relación lineal que existe entre el logaritmo de la densidad de corriente y el inverso de la temperatura absoluta, de tal modo que una gráfica ($\log j$ vs $1/T$) originada a partir de los datos experimentales, que presente una línea recta, probará que el modelo propuesto describe matemáticamente bien lo que ocurre en el electrodo.

Este modelo, al igual que en cinética tradicional, nos permite además calcular el homólogo del factor de frecuencia y la energía de activación aparente para el caso de la cinética electroquímica.

Apoyándonos en la discusión anterior, el experimento consistirá en medir a un mismo potencial (previamente determinado), las corrientes registradas sobre los polarogramas. Para ello, los polarogramas que se utilicen deberán corresponder a una misma reac-

ción de celda, bajo iguales condiciones de agitación y concentración, pero a diferente temperatura.

2.4 PROPUESTA CUARTA

Reactor batch electroquímico.

Como ya se ha dicho anteriormente, los procesos electroquímicos son procesos heterogéneos que acontecen en la interfase que hay entre el conductor y la solución.

Los procesos electroquímicos son procesos más limpios que los procesos tradicionales de síntesis; ya que los electrones como reactivo, están inherentemente exentos de contaminación⁽³⁾.

El control potencioestático que se puede tener sobre un proceso electroquímico, constituye otro de los atractivos de estas rutas. La razón de ello, es que el control del potencial ofrece la ventaja de no tener que manejar una gran cantidad de variables químicas y electroquímicas a la vez (ver sección 1.18), mismas que en ausencia de este control sí sería necesario considerar⁽⁴⁾.

Al estudiar la cinética de una reacción, inevitablemente se tiene que hablar de la rapidez del proceso y el caso de un reactor electroquímico no es la excepción. En los sistemas electroquímicos de síntesis, la rapidez de reacción se expresa mediante la densidad de corriente (A/cm^2).

Aunque en la industria no siempre ocurre así, en el laboratorio se acostumbra seguir la síntesis en celdas que poseen tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. Estos electrodos pueden estar respectivamente en tres diferentes compartimentos, o si así lo permite el proceso, en un compartimento común.

Los materiales de los conductores son variados y se usan según sean las demandas de cada proceso y la función que van a desempeñar.

Generalmente para el ánodo se utilizan materiales estables a los procesos de corrosión: como por ejemplo el platino, el dióxido de plomo, el grafito, el titanio rutenizado y el níquel entre otros. Para el cátodo, la exigencia es menor, y la gama de materiales es más amplia; de tal suerte que entre ellos encontramos al mercurio, plomo, aluminio, plata, níquel, platino, hierro, cobre, estaño, cadmio, grafito, oro, paladio, y varias amalgamas, sólo por mencionar los más importantes.

El diseño de una celda para electrosíntesis a escala de laboratorio, demanda entre otras cosas, la consideración de múltiples factores químicos, electroquímicos y termodinámicos. Estos factores son los que dan la pauta para elegir las condiciones de electrosíntesis más apropiadas, y obtener así, los mejores resultados. Para esta elección se necesita un conocimiento claro de los principios que rigen el comportamiento cinético del sistema. Es por ello que nos ocuparemos de considerar un ejemplo, aunque aparentemente sencillo, pero que posee las características necesarias para ilustrar este tipo de sistemas.

Existen diversos procesos industriales electroquímicos que se efectúan en reactores batch, así que al conocer el comportamiento general de estos reactores, podremos tener una idea más clara de la aplicación práctica de la cinética electroquímica a la tecnología de electrosíntesis.

Debido a la relación que hemos tenido con los procesos controlados por difusión, consideramos que el estudio de una electrosíntesis que se verifica en un reactor batch, y que está gobernada por la difusión, es un caso que se adapta a las expectativas de investigación que tenemos para estos sistemas.

Aunque en una electrosíntesis existen las dos posibilidades de control (galvanostático y potenciostático), los resultados muestran que la operación potenciostática es más eficiente.⁽¹²⁾

Hay parámetros tales como el grado de conversión, eficiencia de energía, rendimiento de espacio-tiempo^(9,13) y consumo específico de energía, que suelen calcularse para un proceso controlado por difusión en un reactor batch en operación potenciostática. Sin embargo, de estos, sólo nos ocuparemos del grado de conversión y el rendimiento de espacio-tiempo, y añadiremos la evaluación de la constante de difusión κ , la constante cinética de primer orden k_1 y la densidad de corriente de difusión i_a .

Ya que la reacción propuesta para seguir su cinética es la electrosíntesis de yodo a partir de yoduro de potasio⁽¹⁴⁾; se pretende utilizar mediciones de adsorción para llevar un seguimiento de la evolución de las concentraciones durante la operación del reactor.

CAPITULO 3

*E S T U D I O
D E L A A D S O R C I O N
D E I O N E S
S O B R E U N E L E C T R O D O
G O T E A N T E D E M E R C U R I O*

El estudio de los fenómenos de adsorción que toman lugar en la interfase conductor metálico-solución iónica, constituye el tema central de este capítulo.

El desarrollo de un experimento que permite concluir acerca de dichos fenómenos, se considera apropiado para entender los principios fundamentales que sustentan a la cinética electroquímica.

3.1 ANTECEDENTES TEORICOS

Como ya sabemos, los procesos electroquímicos y su comportamiento, dependen de los fenómenos que ocurren en el límite entre el conductor y la solución; así que, un estudio de los acontecimientos en dicho límite, nos permitirá entender de manera más amplia sus efectos.

La fenomenología fundamental de la llamada doble capa, está sustentada en la adsorción de iones y/o moléculas; la razón de ello, es que la adsorción es el fenómeno más consistente con el modelo molecular de la doble capa.

Por lo anterior, es necesario recordar siempre que las reacciones electroquímicas dependen de la estructura de la doble capa.

Las curvas electrocapilares, que no son otra cosa que la representación gráfica de la tensión interfacial contra el potencial del electrodo, constituyen una herramienta importante en el estudio del fenómeno de adsorción de especies en un electrodo rotante de mercurio, ya que permiten entender más ampliamente el comportamiento de la doble capa.

Básicamente existen tres técnicas para poder efectuar mediciones electrocapilares; una de ellas consiste en estudiar la forma de una gota de mercurio estacionaria sometida a variaciones de potencial, la otra consiste en determinar el tiempo de goteo de un electrodo de gotas de mercurio de altura constante y la última, que consiste en variar la altura de una columna de mercurio a un determinado potencial impuesto, hasta que el goteo por el capilar sumergido en la solución se detenga debido a la igualación de la fuerza de gravedad con la fuerza de adhesión.

De los tres métodos enumerados anteriormente, el más conveniente, reproducible y que implementaremos para efectuar nuestro experimento, es el último.

Para este último método, se cumple la siguiente relación:

$$gh\rho_{hg} = gh\rho_{sol} + \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (3.1)$$

donde g es la aceleración de la gravedad (9.81 m/s^2), h es la altura de la columna (m), ρ_{hg} es la densidad del mercurio (kg/m^3), γ es la tensión superficial (N/m) y finalmente r_1 y r_2 que son los radios de las curvaturas del menisco en el capilar medidos en sentido perpendicular.

Ahora bien, dado que el radio del capilar es pequeño, puede considerarse que $r_1 = r_2 = r$. Por tal motivo:

$$\gamma = rgh \frac{(\rho_{hg} - \rho_{sol})}{2} \quad (3.2)$$

Sin embargo, sabemos que ρ_{hg} es mucho mayor que ρ_{sol} , por eso:

$$\gamma = \frac{1}{2} rgh\rho_{hg} \quad (3.3)$$

Sin duda esperamos modificaciones de la tensión interfacial con la variación del potencial. Sin embargo, cabe señalar que las formas y tendencias de las curvas electrocapilares obedecen en última instancia a tres factores principales: la naturaleza de la solución, la concentración de las especies, y la magnitud con que dichas especies se adsorben en la superficie metálica.

Por otra parte, las isoterms de adsorción de Gibbs para sistemas iónicos a presión y temperatura constantes, son de la forma:

$$-d\gamma = q^M dE_{\pm} + \Gamma_{\pm}^{\pm} d\mu \quad (3.4)$$

donde q^M es la densidad de carga sobre el metal, E_{\pm} es el potencial del electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia reversible al cation (K^+) o al anión (K^-), Γ_{\pm}^{\pm} constituye el exceso

de superficie relativa para los cationes (Γ_+) o aniones (Γ_-), y μ es el potencial químico.

De la ecuación anterior podemos deducir que:

$$q^M = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right) \mu \quad (3.5)$$

Esta última expresión revela que la pendiente de la curva electrocapilar a un determinado potencial, representa el exceso de carga sobre el metal, por lo tanto, esta relación es una herramienta importante que nos permite calcular el exceso de carga sobre el metal (mercurio) a partir de datos experimentales, solamente es necesario evaluar las diferentes pendientes de una curva electrocapilar a distintos valores de potencial impuesto.

La evaluación del exceso de carga sobre el metal, permite obtener conclusiones acerca de los comportamientos observados en las mismas curvas, y además, es el punto de partida para establecer la relación que existe entre los perfiles de las curvas y los fenómenos de adsorción.

3.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL

Con el propósito de estudiar las diferencias que surgen entre las curvas electrocapilares cuando estas se obtienen a partir de diferentes especies; se propone un estudio sobre tres diferentes especies cuyo catión es común a todas ellas.

Las especies elegidas para este estudio son: NaF, NaBr y NaI, cuyas soluciones, cuidadosamente preparadas, deberán tener la misma concentración.

3.2.1 Aparatos e instrumental de laboratorio.

Con el propósito de hacer la determinación de las alturas de la

columna, según lo demanda la ecuación (3.3), el sistema que se instala es el que se muestra en la siguiente figura (Fig. 3.2.1).

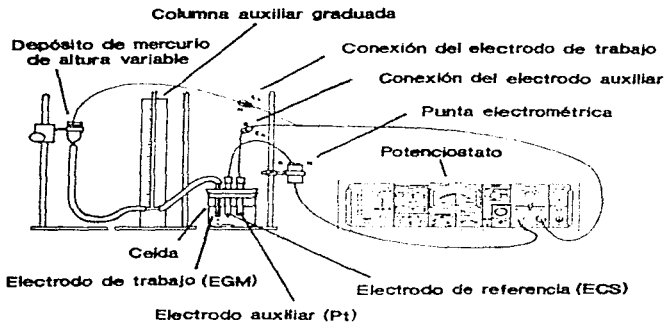


Fig. 3.2.1

Como podemos observar, el sistema consta de una columna de mercurio graduada, un capilar y una derivación lateral a un depósito de mercurio. El depósito de mercurio está dispuesto de tal modo que se puede modificar su altura, y en él se encuentra sumergido un hilo conductor que conecta al sistema con el aparato potencióstato/galvanostato PG-3KV *.

* Para la instalación del equipo, consultar el manual de operación del aparato potencióstato/galvanostato PG-3KV en el capítulo 7.

El capilar generador de gotas de mercurio deberá sumergirse en la solución y conectarse al aparato PG-3EV como electrodo de trabajo. Los electrodos de referencia (ECS) y contraelectrodo (Electrodo de Pt), también deberán estar sumergidos en la solución y conectados al aparato PG-3EV en sus respectivas posiciones.

El trabajo de laboratorio se inicia una vez que se ha dispuesto el sistema en una configuración como se describió en esta sección.

3.2.2 Procedimiento

Primeramente se enciende el aparato para que se establezca durante un lapso no menor a 15 minutos. Luego, se hacen los ajustes necesarios a las escalas y se prepara el aparato para que funcione como potencióstato*. Posteriormente se fija un potencial negativo, y mientras gotea mercurio del capilar, se va reduciendo poco a poco la altura de la columna hasta que el goteo se detenga por lo menos durante 10 seg. Cuando esto ocurre, sabemos entonces que las fuerzas de gravedad y de adhesión se han igualado, y es el momento en que podemos medir en la escala de la columna graduada la altura de la columna de mercurio correspondiente al potencial impuesto.

Cabe señalar aquí, que la manera más sencilla de detectar el momento en que el goteo se detiene, es observando la aguja del aparato cuando éste mide corrientes, de tal modo que en el momento en que la aguja deja de oscilar, sabemos que también en el capilar el goteo se ha detenido.

Con la intención de obtener los mejores datos experimentales, se propone que la variación del potencial sea a intervalos de 0.1 en 0.1 V, y de ser posible, en las cercanías del máximo electrocapilar (MEC), a intervalos de 0.05 en 0.05 V para lograr una mayor definición de las curvas.

* Consultar manual de operación del potencióstato/galvanostato

Para abreviar tiempo* y evitar incertidumbres, también se sugiere que las mediciones se efectúen dentro de los intervalos de -0.1 V a -1.3 V para NaF y NaBr; y de -0.3 V a -1.3 V para NaI.

3.2.3 Procedimientos de cálculo y representación gráfica.

Una vez que se han obtenido todos los datos de potencial E (V) y sus alturas de columna h (m) correspondientes, se utiliza la ecuación (3.3) para evaluar la tensión superficial a cada potencial. luego, con estos datos, se traza una gráfica de tensión superficial γ (N/m) contra potencial E (V) para cada solución, a fin de generar las curvas electrocapilares correspondientes en cada caso.

Para evaluar la carga sobre el metal q^M , se traza en un papel aparte cualquiera de las curvas electrocapilares, y sobre ella se evalúa la pendiente de la curva para cada valor de potencial (para mayor facilidad hagalo a intervalos de 0.1 en 0.1 V).

Según lo expresa la ecuación (3.5), los valores de la pendiente de la curva electrocapilar corresponden a la carga del metal q^M en ese potencial, por lo tanto, es conveniente elaborar una tabla que registre esos datos para poder analizarlos posteriormente.

3.2.4 Perspectivas de análisis.

Utilizando las gráficas y tablas obtenidas, concluya acerca de la mayor o menor adsorción de las especies, de los fenómenos que se observan y la relación que estos guardan con la carga q^M sobre el metal.

* El tiempo que se emplea en el laboratorio para obtener los datos experimentales correspondientes a cada una de las curvas electrocapilares, no es mayor de 20 minutos.

3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

NaF 0.1 M		
$E(V)/ECS$	h (m)	(N/m)
-0.1	0.372	0.6179
-0.2	0.380	0.6312
-0.3	0.388	0.6444
-0.4	0.395	0.6561
-0.5	0.397	0.6594
-0.6	0.395	0.6561
-0.7	0.393	0.6528
-0.8	0.389	0.6461
-0.9	0.384	0.6378
-1.0	0.376	0.6245
-1.1	0.368	0.6112
-1.2	0.358	0.5946
-1.3	0.347	0.5763

Tabla 3.3.1

NaBr 0.1 M		
$E(V)/ECS$	h (m)	(N/m)
-0.1	0.350	0.5813
-0.2	0.373	0.6195
-0.3	0.384	0.6378
-0.4	0.391	0.6494
-0.5	0.395	0.6561
-0.6	0.396	0.6577
-0.7	0.393	0.6528
-0.8	0.388	0.6444
-0.9	0.383	0.6361
-1.0	0.375	0.6229
-1.1	0.368	0.6112
-1.2	0.358	0.5946
-1.3	0.347	0.5763

Tabla 3.3.2

NaI 0.1 M		
$E(V)/ECS$	h (m)	(N/m)
-0.3	0.313	0.5199
-0.4	0.357	0.5930
-0.5	0.377	0.6262
-0.6	0.386	0.6411
-0.7	0.388	0.6444
-0.8	0.387	0.6428
-0.9	0.381	0.6328
-1.0	0.375	0.6229
-1.1	0.368	0.6112
-1.2	0.359	0.5963
-1.3	0.350	0.5813

Table 3.3.3

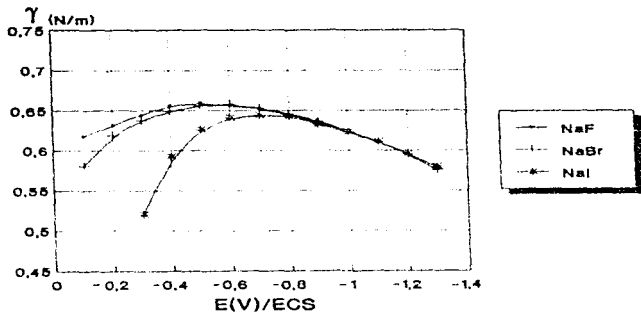


FIG. 3.3.1 Curvas electrocapilares para NaF, NaBr v NaI 0.1 M

3.4 CÁLCULO DE q^M POR EVALUACIÓN DE PENDIENTES EN LA CURVA ELECTROCAPILAR PARA NaBr 0.1 M.

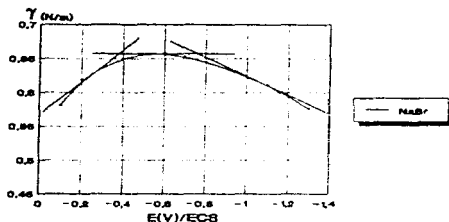


Fig. 3.3.2 Curva electrocapilar para NaBr 0.1 M

3.4.1 Algoritmo de cálculo para evaluar pendientes.

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{0.65 - 0.59}{-0.33 - (-0.06)} = -0.24 \text{ C/m}^2$$

3.4.2 Resultados (cálculo de q^M por evaluación de pendientes)

$E(V)/ECB$	$q^M (\text{C/m}^2)$	$E(V)/ECB$	$q^M (\text{C/m}^2)$
-0.2	+0.2400	-0.7	-0.0620
-0.3	+0.2445	-0.8	-0.0810
-0.4	+0.0981	-0.9	-0.1066
-0.5	+0.0497	-1.0	-0.1351
-0.56	0	-1.1	-0.1555
-0.6	-0.0303	-1.2	-0.1618

Tabla 3.4.1

3.5 OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

Se observa claramente en la gráfica que la curva electrocapilar que aparece más arriba y con menos curvatura es la correspondiente al NaF; mientras que la más baja y mayormente curvada, es la que corresponde al NaI. Entre estas dos, aparece la curva del NaBr con una curvatura intermedia.

Cuando en todas y cada una de las curvas se sobrepasa el máximo electrocapilar y se van alcanzando potenciales cada vez más negativos, las curvas comienzan a unirse unas con otras hasta que finalmente conforman una sola curva.

En la medida en que la curva electrocapilar es más baja y más curvada, los máximos electrocapilares (MEC) se ubican a potenciales más negativos.

El que unas curvas se sitúan más abajo que otras, se interpreta a partir del hecho de que hay unas especies que se adhieren más a la superficie del mercurio que otras.

Después de observar las curvas, es lógico pensar que las especies adsorbidas que marcan la diferencia entre curva y curva son los aniones, ya que estas especies son las únicas especies que varían de un caso a otro (el catión es el mismo para todos los casos) y por consecuencia, ellas deben ser las responsables del abatimiento de la tensión superficial en la dirección antes del MEC en cada curva.

El que un máximo electrocapilar se sitúe a potenciales más negativos, se explica a partir del hecho de que el electrodo es más polarizable que la solución, y por lo tanto, en él la carga se induce más fácilmente. De lo anterior, podemos explicar que para poder alcanzar la condición de carga nula sobre el electrodo ($q^M=0$), es necesario contrabalancear con una carga opuesta, la carga inducida por los aniones adsorbidos; lo que se logra si situamos al potencial en un valor más negativo. En consecuencia,

una especie aniónica que se adsorbe más fuertemente, producirá que en una curva electrocapilar el máximo aparezca a potenciales más negativos.

La modificación de la tensión superficial con el potencial de electrodo, tiene su origen en lo que ocurre en la superficie del mismo electrodo. Las gotas de mercurio se cargan más negativamente a potenciales más negativos, y más positivamente a potenciales más positivos. Ahora bien, si en una gota se logra acumular mucha carga positiva ó negativa, las cargas formaran un exceso repelente unas con otras, y producirán una disminución en la tendencia normal a la contracción de la superficie de la gota; lo que finalmente se traduce en una disminución de la tensión superficial.

Como ya se observe en las gráficas, a potenciales más negativos, las tres curvas electrocapilares tienen el mismo perfil. Este comportamiento tiene su explicación en el hecho de que el cation Na^+ , es el ion común en los tres casos, y por lo tanto, se presenta en todos ellos con la misma tendencia a adsorberse en la superficie del mercurio. Es decir, si Na^+ es la especie unida que en todos los casos rige el comportamiento de las curvas a ese intervalo de potencial; entonces allí las curvas deberán tener el mismo perfil.

CAPITULO 4

PRUEBA DE CONTROL DIFUSIONAL EN UN ELECTRODO GOTEANTE DE MERCURIO

Se consideran los fundamentos teóricos que sustentan la prueba de control por difusión para un electrodo goteante de mercurio.

Se aplica la prueba a dos casos diferentes y se realiza un estudio comparativo que permite establecer conclusiones acerca de los procesos que gobiernan la rapidez del proceso electrocinético global.

4.1 ANTECEDENTES TEÓRICOS

El método se basa en la aplicación de la ecuación de Ilkovic para corrientes límite.

El hecho de que la corriente límite esté controlada por la velocidad de difusión de las sustancias electroactivas a la superficie del electrodo, es verdadero para la gran mayoría de los casos, pero no para todos; es por eso que aquí nos ocuparemos de establecer el criterio que permite determinar cuando un proceso electroquímico está regido por difusión y cuando no. También aquí nos ocuparemos de exponer la metodología de laboratorio que proporciona los datos necesarios para esa determinación.

El método que debido a su sencillez se utiliza más comúnmente para examinar el control difusional de la corriente límite, es aquel que se basa en la correlación que existe entre la corriente límite polarográfica y la altura de la columna de mercurio.

Las variables que se controlan con la altura de la columna de mercurio son: la velocidad de flujo de mercurio m (miligramos por segundo), y el tiempo de goteo t (segundos).

Ahora bien, si definimos a P_c (presión corregida) como:

$$P_c = P_h - P_t \quad (4.1)$$

donde P_h es la presión ejercida por la columna de mercurio y P_t es la contrapresión debida a la tensión superficial tendiente a evitar el crecimiento de la gota; entonces, con un sencillo análisis podemos advertir que m necesariamente es proporcional a P_c .

Ahora bien, si sabemos que P_h es directamente proporcional a h , y P_t se puede expresar como una altura equivalente h_t , entonces podemos escribir la siguiente relación:

$$h_{ef} = h - h_t \quad (4.2)$$

4.1 ANTECEDENTES TEORICOS

El método se basa en la aplicación de la ecuación de Ilkovic para corrientes límite.

El hecho de que la corriente límite esté controlada por la velocidad de difusión de las sustancias electroactivas a la superficie del electrodo, es verdadero para la gran mayoría de los casos, pero no para todos; es por eso que aquí nos ocuparemos de establecer el criterio que permite determinar cuando un proceso electroquímico está regido por difusión y cuando no. También aquí nos ocuparemos de exponer la metodología de laboratorio que proporciona los datos necesarios para esa determinación.

El método que debido a su sencillez se utiliza más comúnmente para examinar el control difusional de la corriente límite, es aquel que se basa en la correlación que existe entre la corriente límite polarográfica y la altura de la columna de mercurio.

Las variables que se correlacionan con la altura de la columna de mercurio son: la velocidad de flujo de mercurio m (miligramos por segundo), y el tiempo de retención t (segundos).

Ahora bien, si definimos a P_c (presión corregida) como:

$$P_c = P_h - P_t \quad (4.1)$$

donde P_h es la presión ejercida por la columna de mercurio y P_t es la contrapresión debida a la tensión superficial tendiente a evitar el crecimiento de la gota; entonces, con un sencillo análisis podemos advertir que si necesariamente es proporcional a P_c .

Ahora bien, si sabemos que P_h es directamente proporcional a h , y P_t se puede expresar como una altura equivalente h_t , entonces podemos escribir la siguiente relación:

$$h_{ef} = h - h_t \quad (4.2)$$

donde h_{ef} resulta ser la altura efectiva de la columna. La razón de llamar a h_{ef} la altura efectiva, se debe a que es el resultado de la corrección a la altura por la contrapresión que ejerce la tensión interfacial.

Sabemos que cuando la difusión es el proceso limitante, la ecuación de Ilkovic predice que las corrientes límite deben ser proporcionales a $m^2 \sqrt{t}^{1/6}$; entonces resta averiguar la naturaleza de los cambios de m y t con respecto a h_{ef} .

Al observar las ecuaciones (4.1) y (4.2) vemos que m es directamente proporcional a h_{ef} , y si consideramos la dependencia establecida por Ilkovic entre i_d y $m^2 \sqrt{t}^{1/6}$, podemos llegar a establecer la siguiente proporción:

$$i_d \propto h_{ef}^{2/3} \left(\frac{1}{h_{ef}} \right)^{1/6} \quad (4.3)$$

que resulta:

$$i_d \propto h_{ef}^{1/2} \quad (4.4)$$

Esta ecuación constituye el fundamento para un sencillo y práctico examen de control difusional. Si uno mide la corriente límite polarográfica para una serie de diferentes alturas de columna de mercurio, tales que t esté entre 1.5 y 6 seg., calcula el término de contrapresión y construye una gráfica de i_d vs $h_{ef}^{1/2}$. La aparición de una línea recta que cruza por cero será indicativo de un control difusional. Si la gráfica de i_d vs $h_{ef}^{1/2}$ no es una línea recta, es evidente que el proceso está controlado por un fenómeno diferente al fenómeno de difusión.

Para calcular la altura efectiva h_{ef} , en la literatura⁽¹²⁾ se encuentra reportada la siguiente expresión:

$$h_{ef} = h - \frac{3.1}{m \sqrt{v} \sqrt{v_a}} \quad (4.5)$$

donde m está dada en mg/s , t en $s/gota$ y las alturas h y h_{ar} en cm .

4.2 CONSIDERACIONES PREVIAS.

Con el propósito de ilustrar los dos casos: el difusionalmente controlado y el no difusionalmente controlado, se propone un estudio sobre dos diferentes especies bajo condiciones tales que: en una, el proceso exclusivamente rector de la magnitud de la corriente límite sea la difusión de las especies al electrodo, mientras que en la otra, se pretende crear condiciones donde un proceso químico acoplado sea el proceso que desvíe al comportamiento del difusionalmente controlado. Así entonces, para el primer caso se ha seleccionado al nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ en solución con electrolito soporte de KCl , y para el segundo caso, se propone al nitrobenzeno en solución de HCl como electrolito soporte.

En cuanto al sistema instrumental, este debe incluir entre otras cosas, un electrodo portante de mercurio, cuyo diseño permita ajustar con rapidez y exactitud cualquier altura de columna en cualquier momento que se requiera.

Se considera que el trabajo experimental correspondiente a cada solución, se puede ejecutar en una sola sesión de laboratorio y con ello generar de cinco a ocho puntos por solución, que es un número de datos suficiente para poder hacer un análisis estadístico satisfactorio del modelo.

4.3 TÉCNICA

Para poder preparar con rapidez las soluciones al momento de realizar el experimento, se debe disponer previamente de las siguientes soluciones:

$Pb(NO_3)_2$ 0.01 M

HCl 0.1 M

KCl 0.5 M

Solución de Rojo de Metilo.

Para eliminar el oxígeno de la solución se puede emplear un gas inerte como el nitrógeno, o bien CO_2 generado a partir de bicarbonato de sodio y un ácido diluido.

El sistema instrumental consta de un electrodo goteante de mercurio (EGM) como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia y un electrodo inerte de platino (Pt) como electrodo auxiliar. Estos deben conectarse al aparato potenciostato/galvanostato en sus respectivas clavijas*, lo mismo que el registrador X Y que muestre los cambios de corriente con el potencial.

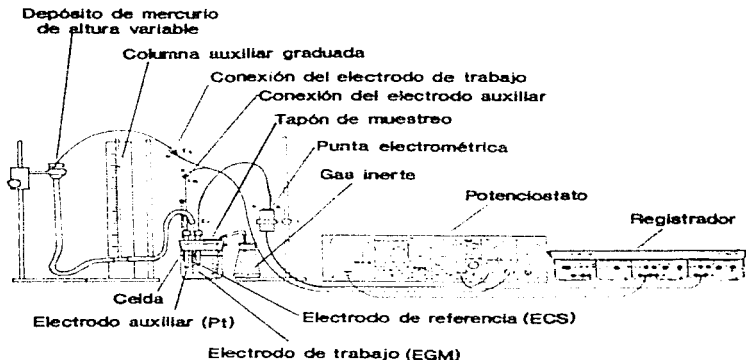


Fig. 4.3.1

* Consultar en el capítulo 7, el manual de operación del potenciostato/galvanostato FG-3EV y el registrador LY 1600.

La parte del sistema que conforma al electrodo goteante de mercurio, consta de un capilar cuyo diámetro interno se estima en 0.025 mm. Este capilar se conecta a dos ramas de mercurio; una de ellas para registrar directamente sobre una escala las alturas de columna, y la otra para comunicar con un depósito de mercurio de altura variable.

Para que el trabajo de laboratorio resulte más sencillo, conviene montar la celda usando un recipiente ancho y bajo, mismo que deberá estar provisto de un tapón de hule que ajuste perfectamente en su boca. En el tapón de hule se deberán practicar diversas perforaciones para que a través de ellas se puedan introducir los electrodos, el termómetro y los tubos para burbujeo y drenado de gas inerte. Además de estas perforaciones, se hará una perforación lo suficientemente grande como para dar acceso a una cucharilla colectora de gotas*. También, y con el fin de evitar fugas de gas inerte, se habilitará un tapón que selle esta perforación de muestreo durante el tiempo que no se use, y se procurará que en todas las perforaciones los instrumentos entren ajustadamente.

El trabajo de laboratorio se puede iniciar con cualquiera de las soluciones. En el caso del $Pb(NO_3)_2$, se colocan 10 ml de la solución 0.1 M en un matraz aferado de 100 ml, se añaden 20 ml de solución 0.5 M de KCl y se lleva al ebullición.

La solución preparada se vierte en la celda que se construyó, y al hacerlo, se debe tener cuidado de que el voto de mercurio no se detenga y que todos los elementos, incluyendo el termómetro, estén sumergidos en la solución. Después de esto, ambos aparatos (potenciostato-galvanostato y registrador) se encienden y se dejan calentar durante 15 minutos para ajustarlos después uno para trabajar como potenciostato, y otro para recibir las señales de potencial y corriente.

* Esta cucharilla, que bien puede ser de vidrio o de plástico, deberá tener un tamaño y forma adecuada al uso que se le dará.

Para aprovechar el tiempo al máximo, se recomienda que durante los 15 minutos de calentamiento también se efectúe la operación de burbujeo.

A continuación, se añade a la solución una gota de rojo de metilo, se fija una altura de columna que genere un goteo de 6 ó 7 s/gota y se prepara un barrido de potencial que vaya desde -0.3 V a -0.49 V ^a con velocidad de entre 0.1 y 0.5 mV/s. Luego, se selecciona una escala de corriente de 100 mA/V, y con ella, también las escalas del graficador X-Y que sean adecuadas para las dimensiones del papel^b.

Cuando ya se han hecho todos estos ajustes, entonces se procede a iniciar el barrido de potencial.

Al concluir el barrido de potencial, inmediatamente se manipula el aparato para llevarlo de regreso al valor de -0.47 V^c y mientras permanece allí, se recolectan con la cucharilla de 20 a 30 gotas de mercurio. Las gotas recolectadas se secan y se pesan para calcular con la mayor exactitud su peso unitario.

Con el propósito de reunir el número suficiente de datos para el análisis estadístico, parte del proceso descrito en los últimos párrafos se repite para ocho diferentes alturas de columna. En cada nueva altura de columna, la repetición del proceso se hace desde la operación de burbujeo de gas, hasta la recolección y pesada de las gotas de mercurio.

^a Este es el intervalo de potencial en donde se espera que aparezca la onda polarográfica.

^b Consultar el manual de operación del aparato registrador que se incluye en el capítulo 7.

^c Este es un valor de potencial en el cual la onda polarográfica ya ha evolucionado totalmente y por lo tanto allí se pueden hacer las determinaciones de flujo másico m (mg/s) de mercurio.

El potencial al cual se recolectan las gotas de mercurio, no necesariamente tiene que ser -0.47 V (valor sugerido), sin embargo, si se requiere que esta recolección se haga siempre a un mismo valor de potencial para todos los casos de barrido.

Para el caso del nitrobenzenceno se siguen los mismos pasos, sólo que ahora la solución se prepara con 100 ml de HCl 0.5 M y una gota de nitrobenzenceno vigorosamente mezclados*, se les burbujea gas inerte y se añade una gota de rojo de metilo.

En cuanto al intervalo de potencial, el barrido abarca desde -0.08 V hasta -0.45 V b. con velocidad de 1 a 5 mV/s.

La cuenta de gotas y su recolección con la cucharilla se hace a un potencial de -0.4 V o.

Con los polarogramas obtenidos de ambos experimentos y sus datos correspondientes, se calcula la i_{lim} y la i_a para cada barrido. Con ellos se elaboran las tablas y gráficas de i_a vs i_{lim} que servirán para determinar si el proceso está o no controlado por la difusión.

La determinación de las corrientes i_a se hace midiendo las alturas de la onda polarográfica y considerando la escala que se empleó en el registrador. Los datos se reportan en miliamperios (mA).

Las i_{lim} se calculan en unidades de centímetro usando la fórmula (4.5).

Con cada conjunto de datos se elabora una gráfica de i_a vs i_{lim} y se somete a un análisis de regresión lineal para evaluar su pendiente y verificar la correlación con el modelo.

4.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.4.1 Polarogramas.

A continuación se reproducen los polarogramas que se obtuvieron en el laboratorio para el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.001 M en KCl 0.1 M, pero antes

* La concentración de nitrobenzenceno es la concentración de saturación (aprox. 1.5×10^{-2} M).

b Se propone este intervalo de potencial debido a que en dicho intervalo se espera que aparezca la onda polarográfica del Pb (II).

c Valor de potencial sugerido (Ver nota c de la página 76)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

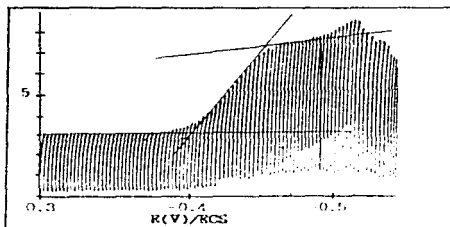
de eso, haremos el siguiente comentario respecto de la aparición de un máximo sobre la meseta de la onda polarográfica.

En la literatura⁽²²⁾ se reporta la aparición de dos máximos polarográficos sobre la señal de Pb^{2+} en presencia de KCl (electrólito soporte) y ausencia de tensoactivo, el primero de estos, es un máximo denominado de primer tipo, que se puede localizar en el extremo inicial de la onda polarográfica y que se puede eliminar con la adición de una pequeña cantidad de tensoactivo (trazas) en la solución; el otro máximo, es un máximo de segundo tipo, que se ubica sobre la meseta de la onda polarográfica (se presenta como una onda falsa) y cuyo tamaño depende de la magnitud de la concentración de KCl. Este último máximo presenta una mayor inmunidad al efecto de los tensoactivos y puede eliminarse disminuyendo la concentración de KCl.

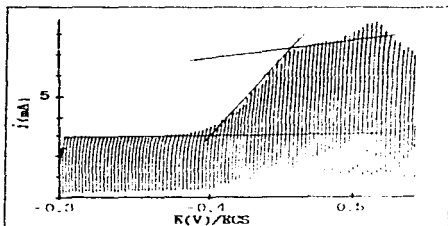
En el caso particular que nos ocupa (Pb^{2+} 10^{-4} M en KCl 0.1M), la supresión del máximo polarográfico de primer tipo se logró con la adición de pequeñas cantidades del agente tensoactivo (rojo de metilo), sin embargo, la persistencia del máximo de segundo tipo sobre el polarograma, se entiende a partir de la presencia de KCl en una concentración relativamente alta (0.1 M).

Ahora bien, la presencia de este máximo polarográfico representa un obstáculo en nuestro trabajo experimental y de análisis de resultados⁽²³⁾, la respuesta es no; no porque todas las lecturas de corriente límite sobre los polarogramas se pueden hacer sin ningún problema de método y además, la veracidad de su información queda de manifiesto en que al final del análisis de resultados el comportamiento del sistema resultó ser el esperado.

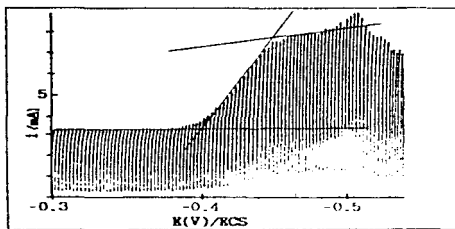
Los polarogramas que se exponen a continuación, son una reproducción de tipo fotográfica de aquellos que se obtuvieron originalmente en el laboratorio. Su presentación a una escala menor, incluye los trazos utilizados para determinar la corriente límite polarográfica en cada uno y además, una nota que indica el valor de corriente límite correspondiente a cada altura de columna de Hg .



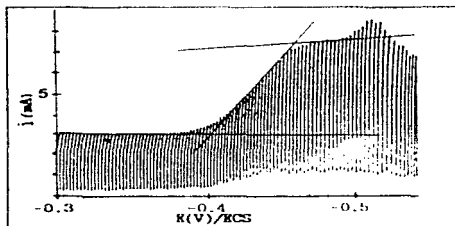
$h = 47.55 \text{ cm}$ $i_c = 4.23 \text{ mA}$



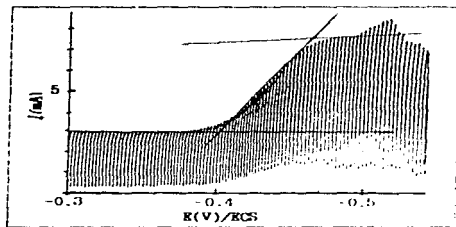
$h = 49.15 \text{ cm}$ $i_c = 4.38 \text{ mA}$



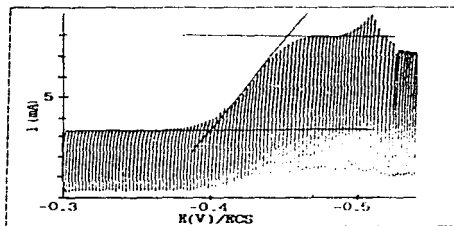
$h = 50.65$ cm $i_a = 4.46$ mA



$h = 52.15$ cm $i_a = 4.53$ mA



$$h = 53.65 \text{ cm} \quad i_{c1} = 4.62 \text{ mA}$$



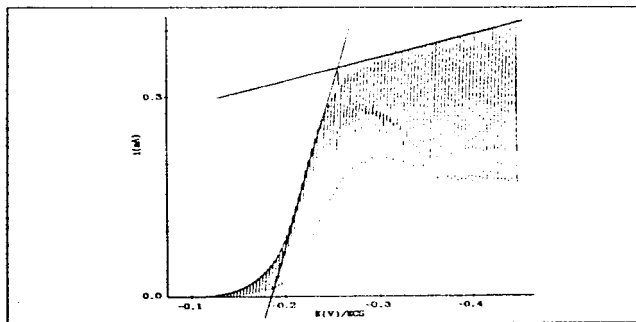
$$h = 55.15 \text{ cm} \quad i_{c1} = 4.69 \text{ mA}$$

Corriente límite polarográfica como función de la altura de la columna para $Pb(NO_3)_2$ 0.001 M en KCl 0.1 M

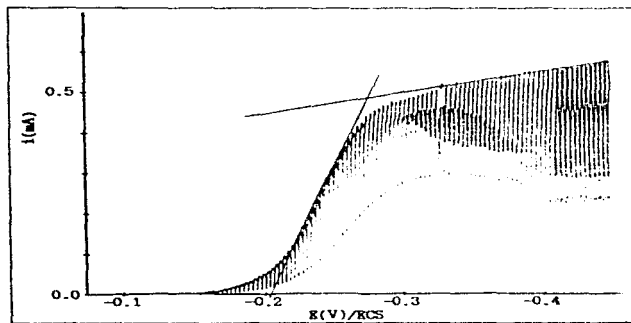
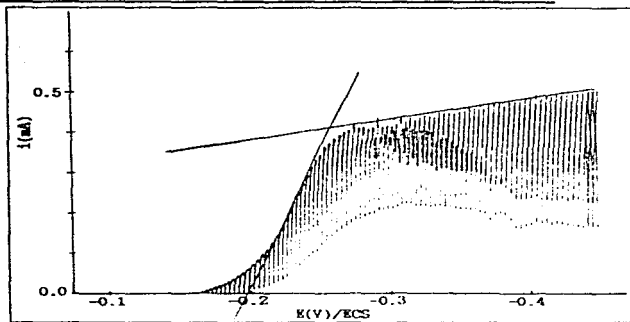
h (cm)	h_{ex} (cm)	$h_{ex}^{1/2}$	i_{cl} (mA)	$1/h_{ex}^{1/2}$
47.55	45.06	6.71	4.23	0.630
49.15	46.66	6.83	4.38	0.641
50.65	48.18	6.94	4.46	0.642
52.15	49.73	7.05	4.53	0.642
53.65	51.24	7.15	4.62	0.646
55.15	52.75	7.26	4.69	0.646

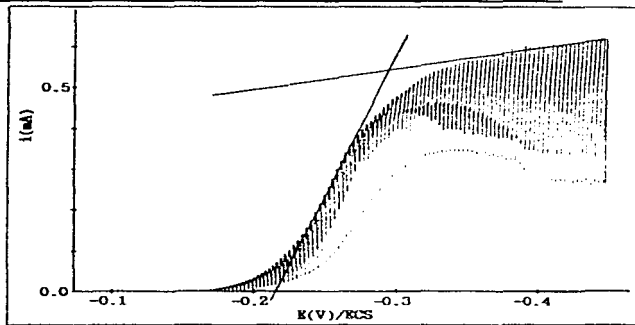
Tabla 4.4.1 $m = 0.8106$ $b = -1.1813$ $r = 0.9932$

Polarogramas correspondientes al Nitrobenceno en HCl 0.5 M.

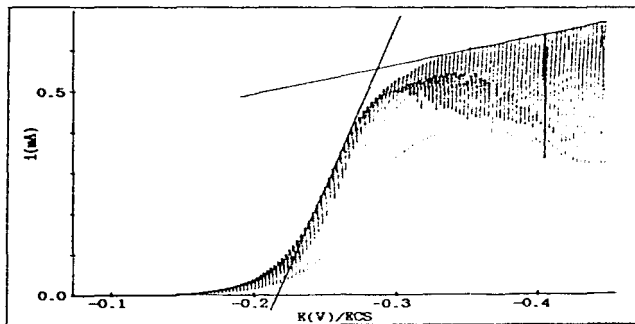


$h = 8.00$ cm $i_{cl} = 0.343$ mA





$h = 9.10 \text{ cm}$ $I_a = 0.543 \text{ mA}$



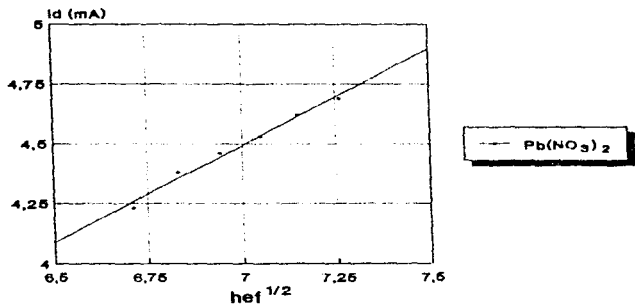
$h = 9.60 \text{ cm}$ $I_a = 0.559 \text{ mA}$

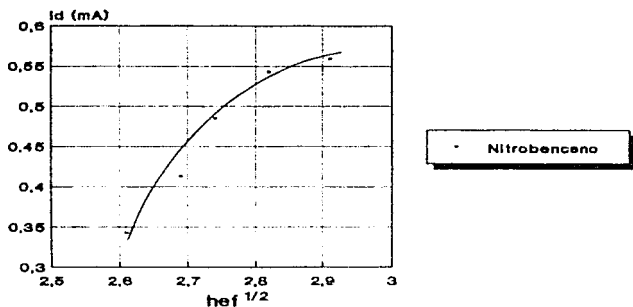
Corriente límite polarográfica como función de la altura de la columna para nitrobenzono en HCl 0.5 M

h (cm)	h_{ex} (cm)	$h_{ex}^{1/2}$	i_d (mA)	$i_d/h_{ex}^{1/2}$
8.00	6.85	2.61	0.343	0.131
8.40	7.25	2.69	0.413	0.154
8.65	7.52	2.74	0.485	0.177
9.10	7.97	2.82	0.543	0.193
9.60	8.48	2.91	0.559	0.192

Tabla 4.4.2

4.4.2 Gráficas de i_d vs $h_{ex}^{1/2}$ para $Pb(NO_3)_2$ y Nitrobenzono.





4.5 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

De las gráficas y tablas generadas en el estudio para $Pb(NO_3)_2$, podemos concluir en forma definitiva que el proceso que gobierna la rapidez de reducción del catión es la difusión. El hecho de que el cociente $I_d/hc^{1/2}$ sea constante para todos los datos que aparecen en la tabla 4.4.1, y que la gráfica de I_d vs $hc^{1/2}$ elaborada a partir de tales datos sea una línea recta, es indicativo de que los resultados experimentales se ajustan al modelo de un comportamiento de control difusional.

El resultado de un control difusional para este proceso de reducción, se explica a partir de que en las condiciones a las que se mantuvo al catión de plomo, no es posible que se presente otro proceso diferente al de difusión capaz de gobernar la rapidez del proceso global.

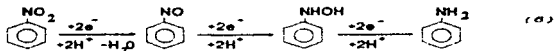
A diferencia del caso anterior, el nitrobenzeno es una especie que bajo las condiciones a las que se sometió, presenta una marcada desviación del modelo difusional. La desviación se pone en evidencia en los resultados obtenidos del experimento. Tanto en la tabla 4.4.3 como en la gráfica que se genera a partir de ella, se observan evidencias claras de la falta de concordancia con el modelo. En el caso de la gráfica, la sucesión de puntos se aparta mucho de una recta; y en el caso de la tabla, un análisis de regresión lineal arroja un coeficiente de correlación bajo*. También en la tabla podemos verificar que la razón $I_a/I_{lim}^{1/2}$ calculada, no permanece constante de un punto a otro; lo que se señala también como evidencia del desajuste del modelo con el experimento.

El comportamiento que se observa en el nitrobenzeno, es un comportamiento que ya se esperaba. Las condiciones de acidez a las que se sometió, son propicias para que se presente una reacción acoplada al proceso de reducción^(a). Esta reacción acoplada^b, al ser relativamente lenta, se convierte en el paso limitante de la rapidez y provoca que el proceso global se desvie del modelo difusional.

Como podemos ver a partir de los dos casos estudiados, existen sistemas que claramente presentan un comportamiento de cinética al electrodo controlada por la difusión, pero también existen otros en los que esto no ocurre y cuya cinética se halla rigida y/o modificada por el acoplamiento de un proceso diferente al de difusión.

* El coeficiente de correlación calculado es de 0.9624

b



CAPITULO 5

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS

La rapidez de una reacción química homogénea se puede modificar con la temperatura, y en cinética electroquímica también es posible observar un comportamiento similar. En este capítulo se utilizó un modelo análogo al modelo de Arrhenius para estudiar la relación entre la temperatura y la rapidez de reacción electroquímica, este modelo involucra una constante de rapidez heterogénea, un término de energía de activación y un factor pre-exponencial.

5.1 ANTRCEDENTES TEORICOS

Si consideramos un proceso de transferencia de electrones que conste de un solo paso elemental y cuya rapidez de reacción directa (catódica o de reducción) sea de primer orden con respecto a Ox, podemos escribir:

$$V_{\text{cat.}} = k_{\text{cat.}} C_{\text{Ox.}}(0,t) \quad (5.1 a)$$

y para la rapidez de la reacción inversa (anódica o de oxidación), si también la consideramos como de primer orden con respecto a Red, podemos escribir:

$$V_{\text{anod.}} = k_{\text{anod.}} C_{\text{Red.}}(0,t) \quad (5.1 b)$$

en donde $k_{\text{cat.}}$ y $k_{\text{anod.}}$ son las constantes de velocidad heterogénea en unidades de cm/s.

Ahora bien, si la diferencia entre las velocidades anódica y catódica corresponde al flujo neto de Ox a la superficie del electrodo, y por lo tanto es proporcional a la corriente; entonces asumimos que la dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad $k_{\text{cat.}}$ y $k_{\text{anod.}}$ está dada por las expresiones establecidas a partir de la teoría del estado de transición:

$$k = Z e^{(-\Delta G_{\text{cat.}}/RT)} \quad (5.2 a)$$

$$k = Z e^{(-\Delta G_{\text{anod.}}/RT)} \quad (5.2 b)$$

donde las ΔG son las energías libres de activación.

Aunque las cantidades pre-exponenciales se pueden evaluar teóricamente, no podemos estar conformes mientras ambas cantidades no sean iguales: la razón es que para que se satisfaga el principio de

reversibilidad, es necesario que estas cantidades pre-exponenciales sean iguales.

Ahora, si además de todo lo anterior, establecemos una relación exponencial entre la densidad de corriente v el sobrevoltaje de activación, llegamos a obtener una relación semejante a la ecuación de Arrhenius, la cual relaciona la constante de rapidez de reacción con el término de energía de activación. Así entonces, para nuestro caso podemos escribir :

$$k = Z e^{(-E_A/RT)} \quad (5.3)$$

que como se dijo anteriormente, es una expresión análoga a la ecuación de Arrhenius.

Con base en esta serie de consideraciones y resultados, podemos afirmar que en un proceso de electrodo, la densidad de corriente es proporcional a la constante de rapidez k , de modo que si se traza una gráfica de $\log j$ vs $1/T$, se obtiene una línea recta, donde la energía de activación aparente se puede evaluar a partir de la ecuación:

$$\log k = \log Z - \frac{E_A}{2.303 RT} \quad (5.4)$$

Si observamos bien la ecuación, notaremos que la pendiente de la gráfica de $\log j$ vs $1/T$ es el término $-E_A/2.303 RT$, lo cual quiere decir que si evaluamos la pendiente de la recta, automáticamente podremos saber cual es la energía de activación aparente E_A .

Utilizar el valor de 8.31 J/K mol para R y unidades de grados Kelvin K para las temperaturas, permite calcular la energía de activación aparente E_A en unidades de J/mol .

5.2 CONSIDERACIONES PREVIAS

Con el propósito de realizar el estudio del efecto que tiene la

temperatura sobre las reacciones al electrodo, haremos una serie de suposiciones, las cuales trataremos de reproducir con la mayor aproximación durante la parte experimental.

Respecto a la concentración de la especie electroactiva, supondremos que es lo bastante grande como para que justo encima de la capa de Helmholtz el potencial sea prácticamente cero, es decir, igual al potencial en el seno de la solución. Esto se traduce en la suposición de que las concentraciones de las especies electroactivas Ox y Red serán prácticamente las mismas, tanto en los límites externos de la capa de Helmholtz como en el seno de la solución. Dicho de otro modo, estamos considerando que el transporte de los reactivos o productos hacia o desde el electrodo es muy rápido, y por lo tanto las variaciones en el potencial cuando estas especies se aproximan a la superficie del electrodo, resultan ser insignificantes.

Dadas las aserciones anteriores, podemos asumir que el proceso de transferencia de electrones se convertirá en el paso limitante del proceso global, y la rapidez del proceso total dependerá del intercambio electrónico en la interfase, y no de la rapidez de difusión.

5.3 TÉCNICA

La parte experimental se inicia armando el sistema que aparece en la figura 5.3.1

En un tapón de hule, de tamaño adecuado para la celda, se insertan los tres electrodos: el de trabajo, el de referencia y el auxiliar. Como electrodo de trabajo se utilizará un microelectrodo de platino de área de $7.8539 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; como electrodo de referencia uno de calomel saturado, y como auxiliar, uno de platino de área mayor.

Como celda se emplea un vaso de precipitados de 150 ml, y para

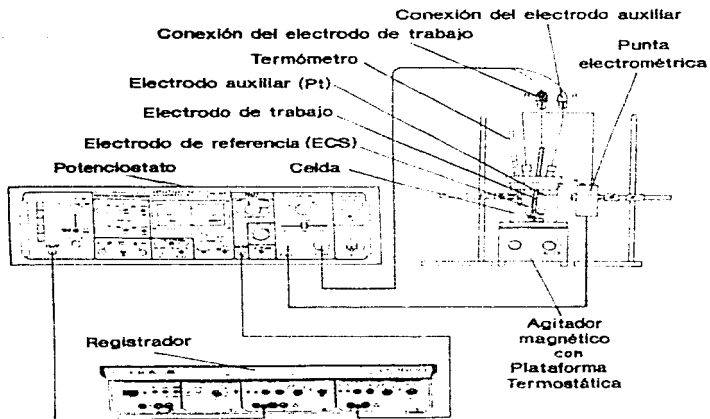


Fig. 5.3.1

ello, se le coloca sobre la plataforma termostática de un agitador magnético; se le añade una solución de H_2SO_4 0.5 M y se le introduce una barra magnética.

Los electrodos que se fijaron en el tapón, se acoplan en conjunto al vaso de precipitados, y sus cables terminales se conectan al potencióstato/galvanostato en sus respectivas posiciones. El registrador *Linearis 1600* se conecta a las salidas de señal de

■ Consultar el manual de operación del aparato potencióstato/galvanostato en el capítulo 7

potencial y de corriente en el potencióstato/galvanostato*.

Finalmente se introduce el termómetro a través de una perforación, y se verifica que su bulbo quede sumergido en la solución.

Es importante que los registros sean con la mayor exactitud, por ello es necesario que después de calentar los aparatos, se fijen las escalas, tanto para el potencióstato/galvanostato, como para el registrador X Y; siguiendo las instrucciones que se enuncian en la sección II del capítulo 7.

La perilla 26^b del potencióstato/galvanostato, se coloca en la posición de 1 mA (se fija una salida de 1 volt por cada mA de corriente medida a fondo de escala), y el selector 32 en la posición EXT; si los indicadores luminosos marcan sobrecarga entonces este último selector se retorna a la posición NO, se vuelve a utilizar la perilla 26 para seleccionar una nueva escala que se volverá a probar hasta que no haya sobrecarga. Después de haber logrado el ajuste, el selector 32 se coloca en la posición NO y entonces se procede a fijar las escalas del graficador. La escala de X se fija en 20 mV/cm y la de Y en 5 mV/cm. Se conecta la celda colocando el selector 33 en la posición EXT, y al colocar el interruptor del registrador en la posición M se encienden los indicadores luminosos de sobreescala, entonces la posición de la plumilla se deberá reajustar con los controles 4 hasta que esta quede dentro de los márgenes de operación del interruptor M y los controles 4 se especifican en la ilustración del registrador de la sección IIb del capítulo 7).

Para comenzar el experimento, se programa en el generador de barrido un potencial inicial E_1 de - 0.44 V y un potencial final E_2

* Consultar las instrucciones de operación del registrador "Linseis 1600" en la sección IIb del capítulo 7.

^b Para identificar por número los controles y conectores del potencióstato/galvanostato, consulte la figura correspondiente en el manual de operación del capítulo 7.

de 0.44 V. a una velocidad de barrido de 10 mV/s \approx ; se conecta la celda colocando el selector 32 en la posición EXT y se baja la plumilla para que después de un lapso de 10 segundos se oprima el botón de inicio de barrido de potencial. Mientras la operación se efectúa, no se deberá registrar ninguna sobrecarga en los aparatos, y si esto ocurre, se deberá detener el barrido colocando el selector 32 en la posición de NO y el interruptor del registrador en St-By, se hacen las modificaciones necesarias en las escalas, y se repite la operación.

Siguiendo las instrucciones anteriores, se registran barridos a diferentes temperaturas, iniciando con la temperatura ambiente y después aumentando de 10°C en 10°C hasta alcanzar los 80°C.

Para obtener mejores resultados, se recomienda que la agitación sea igualmente uniforme y energética para todos los barridos. También se sugiere el uso de una malla con asbesto para cuando se necesite aislar la celda de la plancha calefactora.

5.4 CONSIDERACIONES Y SUGERENCIAS

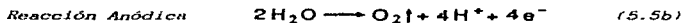
- Observar cuidadosamente las curvas de polarización obtenidas para cada diferente temperatura, y elegir un potencial en el que las corrientes registradas presenten variaciones notables de una gráfica de temperatura menor a otra de temperatura mayor.
- En el potencial seleccionado, evaluar las densidades de corriente en cada temperatura, y calcular las cantidades $\log j$ y $1/T$ (K^{-1})

• Los valores de potencial inicial y final, y la velocidad de barrido, son valores que se sugieren para facilitar el trabajo. En el intervalo de potencial sugerido, la curva de polarización se desarrolla sin llegar a valores de corriente tan elevados que se salgan del rango de operación del registrador y la velocidad sugerida permite obtener una gráfica muy nítida y prácticamente exenta de ruido.

Es claro que el intervalo de potencial y la velocidad de barrido se pueden elegir según se considere más conveniente.

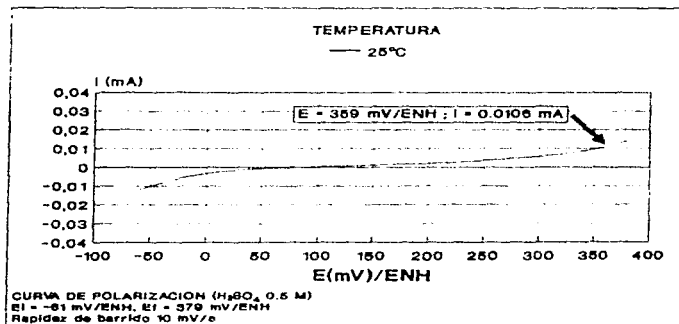
. Elaborar una gráfica de $\log j$ vs $1/T$ y a partir de ella, evaluar la energía de activación aparente E_a ($m = -E_a/2.303 RT$).

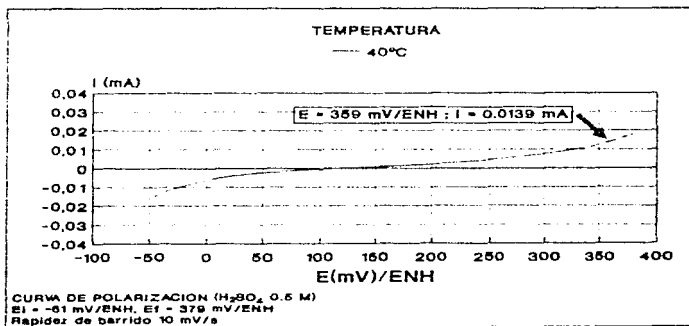
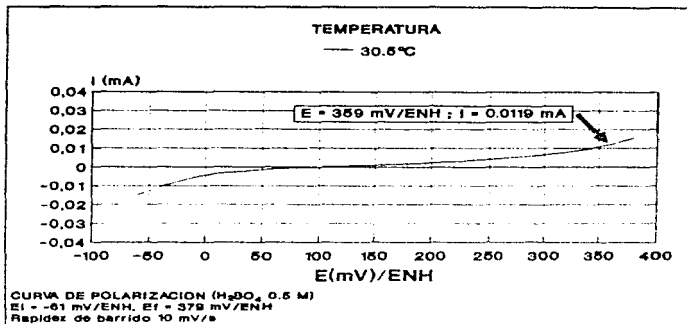
5.5 REACCIONES ELECTROQUIMICAS EN LA CELDA.

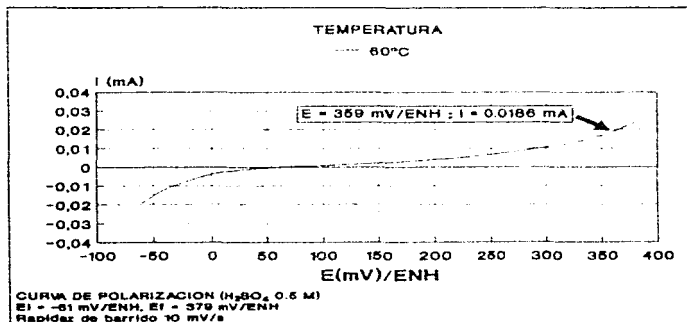
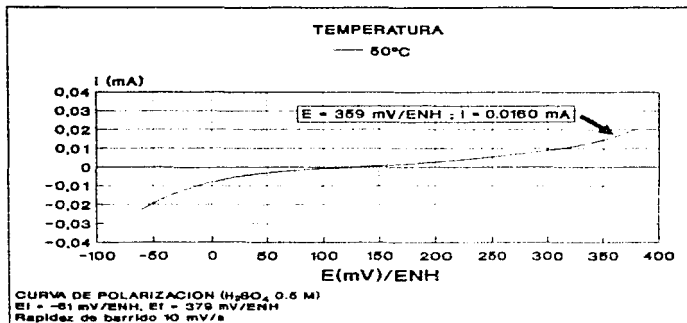


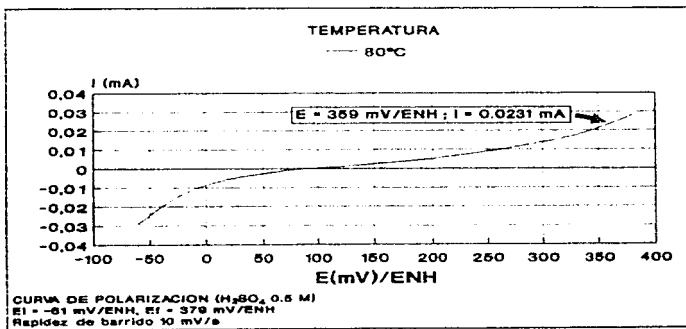
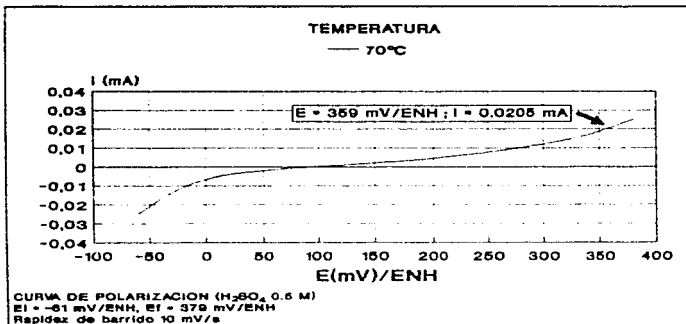
5.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES

CURVAS DE POLARIZACION A DIFERENTES TEMPERATURAS (H_2SO_4 0.5 M)

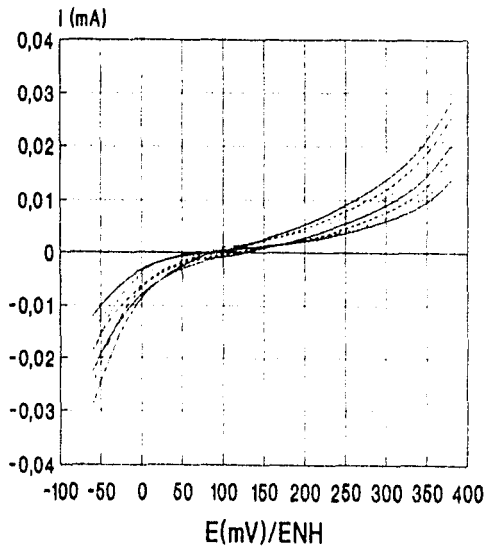








CURVAS DE POLARIZACION (H_2SO_4 0.5 M)



TEMPERATURA

— 25 C

- - - 30.5 C

... 40 C

- - - 50 C

- - - 60 C

- . - 70 C

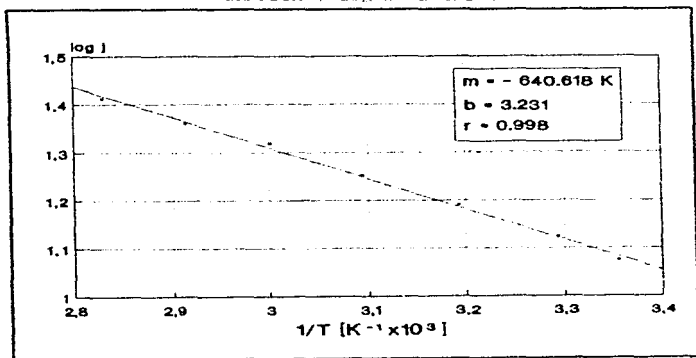
- - - 80 C

EI = -81 mV/ENH, EI = 379 mV/ENH ; 10 mV/s

TABLA DE RESULTADOS (Solución 0.5 M de H_2SO_4)

$T(^{\circ}C)$	$1/T (^{\circ}K^{-1}) \times 10^3$	$E(mV)/ENH$	$I(A) \times 10^6$	$i(A/m^2)$	$\log i$
25.0	3.3540	359	10.6	11.8590	1.0740
30.5	3.2932	359	11.9	13.3134	1.1242
40.0	3.1933	359	13.9	15.5510	1.1917
50.0	3.0945	359	16.0	17.9004	1.2526
60.0	3.0016	359	18.6	20.8093	1.3182
70.0	2.9141	359	20.6	22.8350	1.3604
80.0	2.8316	359	23.1	25.8438	1.4123

$$b = 3.2319 \quad m = -640.618^{\circ}K \quad r = 0.99856$$

GRÁFICA ($\log i$ vs $1/T$)

Para la evaluación de la energía de activación es necesario utilizar los parámetros que se obtienen de la representación gráfica.

Así entonces :

$$\log k = \log z - (E_a/2.303 R)(1/T)$$

$$Y = b + m X$$

Si los resultados de la regresión son :

$$b = 3.2319$$

$$m = -640.618 K$$

$$r = 0.99856$$

y ya que:

$$m = -\frac{E_a}{2.303 R}$$

Si despejamos a la E_a tenemos:

$$E_a = -m R 2.303$$

y sustituyendo:

$$E_a = -(-640.618^\circ K)(8.31 J/^\circ K mol)(2.303)$$

$$E_a = \underline{12\ 260.1024 J/mol}$$

5.7 COMENTARIOS Y OBSERVACIONES

Con tan sólo observar las curvas de polarización obtenidas, nos damos cuenta clara de que en la medida en que se incrementa la tem-

temperatura, las corrientes tanto catódicas como anódicas, se incrementan de manera exponencial, lo que en primera instancia nos permite de manera cualitativa suponer la certeza del modelo propuesto.

Al representar el logaritmo de la densidad de corriente $\log i$ contra el inverso de la temperatura $1/T$, observamos una clara tendencia de los puntos para describir una línea recta. Este hecho evidencia que el modelo concuerda con la experiencia del laboratorio y que la evaluación de la energía de activación aparente a partir de él es válida.

Resulta importante señalar que la energía de activación calculada no es la del proceso químico propiamente dicho, sino que esta energía de activación, es una combinación de dos procesos que podemos representar en la siguiente expresión:

$$\Delta G = E_A = \Delta G_{\text{quím.}} + \Delta G_{\text{electroquím.}} \quad (5.6)$$

Es por esta razón que a la energía calculada de esta forma se le llama "Energía de activación aparente".

CAPITULO 6

REACTOR BATCH ELECTROQUIMICO

Se propone un experimento demostrativo del funcionamiento de un reactor batch electroquímico, con el propósito de aplicar un modelo que describa su macrocinética, ilustrar el manejo y comportamiento de las variables y brindar la oportunidad de evaluar las ventajas que ofrece una síntesis electroquímica sobre los métodos tradicionales de síntesis.

6.1 ANTECEDENTES TEORICOS

El proceso que estudiaremos es la oxidación de una especie cuyo número de carga transferida n es 1. de tal modo que el proceso anódico queda descrito por:



y su correspondiente proceso catódico:



Antes de plantear cualquier ecuación, es importante determinar los tipos de control que regirán el proceso^(1,2). En un primer grupo, referente a un control cinético-electrónico, se pueden manifestar principalmente dos tipos de control: el control por difusión o el control por activación. En un segundo grupo, referente al control eléctrico, se puede elegir entre un control potencioestático, un control galvanostático, o uno de voltaje de celda constante³.

Para el caso que nos ocupara, asumiremos que el control cinético-electrónico de la reacción será un control por difusión.

³ La diferencia entre un control potencioestático y un control de voltaje de celda constante, se puede entender examinando la expresión (1.43) de la sección 1.22.

En el control potencioestático lo que se mantiene constante es el valor de E_a o E_c , y en el control de voltaje de celda constante, como su nombre lo dice, lo que se mantiene invariable es el voltaje de la celda E_{cell} . Dicho de otro modo, en un control potencioestático la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (ánodo o cátodo) y el electrodo de referencia es constante, mientras que en el control de voltaje de celda constante lo que permanece constante es el voltaje total de la celda.

v el control eléctrico aplicado será un control potencioestático.

Para cumplir con estas características, se ha seleccionado un sistema cuyo proceso de transferencia de carga es rápido, lo que obviamente hará que el proceso global sólo dependa del proceso de difusión (paso lento). En cuanto al control eléctrico, se utilizará un potencioestato para fijar el potencial al cual se llevará a cabo la transferencia electrónica.

Tomando en consideración las condiciones de control impuestas, podemos establecer que la densidad de corriente medida a un tiempo t , queda definida por la expresión:

$$j_d(t) = k n F C(t) \quad (6.3)$$

donde $j_d(t)$ es la densidad de corriente al tiempo t en A/cm^2 , k es el coeficiente de transferencia de masa en cm/s , n es el número de carga, que en este caso resulta ser 1, F es la constante de Faraday cuyo valor es de $96487 A \cdot s/mol$ y finalmente $C(t)$ es la concentración de la especie electroactiva medida al tiempo t .

Ahora bien, la ley de Faraday diferenciada con respecto al tiempo se expresa como:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{nF} A i \quad (6.4)$$

donde M es el peso molecular expresado en g/mol , A_w es el área superficial del electrodo en cm^2 y m es la masa en g .

Si tomamos las ecuaciones (6.3) y (6.4) anteriores y las combinamos, obtenemos después de hacer los arreglos necesarios, la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = - a_e k C(t) \quad (6.5)$$

donde a_e representa el cociente que resulta de dividir el área del

electrodo entre el volumen de la celda, esto es: $a_m = A_m/V$.

Si integramos la ecuación (6.5) se obtiene:

$$C(t) = C_0 e^{-a_m k t} \quad (6.6)$$

pero si hacemos $k = a_m k$, entonces obtendremos:

$$C(t) = C_0 e^{-k t} \quad (6.7)$$

que es una expresión que posee la misma forma de una ecuación para una cinética de primer orden.

Si aplicamos logaritmos a la ecuación (6.7) la forma que adquiere es:

$$\ln C(t) = \ln C_0 - k t \quad (6.8)$$

es decir:

$$\ln \frac{C_0}{C(t)} = k t \quad (6.9)$$

La ecuación (6.9) corresponde a una línea recta, cuya ordenada al origen es 0 y su pendiente es k . Esta ecuación nos proporciona la herramienta necesaria para poder efectuar un análisis estadístico de nuestro fenómeno.

Como parte del análisis de resultados, podemos evaluar el valor de k y ver si verdaderamente es una constante o no; para ello, se despeja de la ecuación (6.9).

$$k = \frac{\ln(C_0/C(t))}{t} \quad (6.10)$$

Para encontrar una expresión que permita calcular el grado de conversión a cualquier tiempo t , es necesario tomar la ecuación

(6.6) y sustituirla en la expresión general de la conversión fraccional ($x = [C_0 - C(t)]/C_0$), reacomodar los términos y entonces obtener:

$$x(t) = 1 - e^{-a_e k t} \quad (6.11)$$

Si a la expresión del rendimiento tiempo-espacio que es:

$$\beta(t) = \frac{C_0 x(t) M}{t} \quad (6.12)$$

la combinamos con la ecuación (6.11), obtenemos una expresión para calcular este parámetro a cualquier tiempo t .

$$\beta(t) = \frac{M C_0}{t} (1 - e^{-a_e k t}) \quad (6.13)$$

El rendimiento tiempo-espacio β como lo llama G. Krevat⁽¹³⁾, es un parámetro que evalúa la cantidad de gramos de reactivo transformados durante el tiempo t de operación del reactor. Esto podemos constatarlo si fijamos nuestra atención en la ecuación (6.12) que lo define, y advertimos que el producto de multiplicar la concentración inicial C_0 por el grado de conversión al tiempo t $x(t)$, es la fracción de la concentración que se ha convertido en producto, la cual, al multiplicarse por la masa molar M y dividirse entre el tiempo t transcurrido, da precisamente la cantidad de gramos consumidos por espacio de tiempo por litro de solución.

Por lo anterior, las unidades correspondientes de β deben ser $g/l \cdot s$.

6.2 CONSIDERACIONES PREVIAS

Una celda tanque de un solo compartimento servirá para la discusión de la macrocinética de un reactor batch electroquímico.

El electrólito se agita vigorosamente para que no se presenten variaciones locales de concentración.

Para tener un proceso electroquímico controlado por difusión, se ha elegido el sistema I_2/I^- que es considerado como un sistema rápido en el proceso de transferencia electrónica⁽¹⁰⁾, dejando así al proceso de difusión como el limitante de la rapidez. Este sistema presenta para nosotros ciertas ventajas, como son: la posibilidad de seguir su cinética mediante mediciones absorciométricas y la particular ventaja de que el electrólito mismo es el anfitrión perfecto para conservar en la solución a la especie recién formada sin que ésta se sublime.

Para determinar el potencial de trabajo, se hará un estudio previo que consistirá en efectuar un barrido de potencial sobre una solución de especie electroactiva⁽¹⁰⁾. El barrido abarcará un intervalo suficientemente amplio como para poder encontrar el potencial anódico en el que ocurre el proceso de oxidación. La determinación se hace empleando un microelectrodo de platino como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel como referencia y un electrodo de platino de área mayor como electrodo auxiliar. El uso de un microelectrodo como electrodo de trabajo en esta determinación, se debe a que con ello nos aseguramos de no producir cambios apreciables en la concentración de la solución.

Para asegurar que no aparezcan variaciones de concentración a nivel local, se procura mantener en agitación continua a la solución.

Ahora bien, para conformar el reactor electroquímico, se utilizará también un microelectrodo de platino, cuyo propósito es el de garantizar que la generación de productos se lleve a cabo con una rapidez tal, que permita medir los cambios de concentración a intervalos de tiempo razonables. Otra razón importante por la que se utiliza un microelectrodo, es el hecho de que una generación lenta de productos asegura un consumo lento de especie electroacti-

va. lo que es deseable, pues como ya se dijo anteriormente, es la misma especie electroactiva la que sirve de huésped a los productos para que éstos permanezcan en la solución sin sublimarse.

Durante el funcionamiento del reactor, debemos asegurarnos de que la agitación sea uniforme y que el volumen de la solución permanezca invariable durante todo el experimento; esto último con el propósito de conservar constante la razón $A_{\lambda} V$ que se introduce en la ecuación cinética (6.5) (49). La primera condición se logra si utilizamos un agitador magnético para mantener toda la solución agitada. La segunda restricción se cumple si hacemos que cada muestra extraída tenga un volumen menor al 10 % del volumen total del reactor y además cuidamos que dichas muestras sean devueltas al reactor inmediatamente después de medirles su absorbancia.

Las ventajas que se tienen con este tipo de muestras son principalmente dos: la primera es la conservación de la muestra sin alteración alguna durante la medición absorciométrica y la segunda se refiere a la exactitud que se logra en dicha determinación, ya que la muestra extraída conserva en sí misma la concentración de la solución correspondiente al tiempo t en que se extrae del reactor.

En la medición indirecta de las concentraciones por medio de determinaciones absorciométricas, se requiere de una serie de bases previas para tener una aplicación exitosa. Primeramente es necesario poseer una solución de baja concentración ($\approx 10^{-7} M$) de la especie absorciométricamente activa. Luego, sobre esta solución se efectúa un barrido de longitud de onda en un espectrofotómetro para encontrar la longitud de onda a la que ocurre la máxima absorción (λ_{max}). Una vez identificada esta longitud de onda de máxima absorción, se procede a construir una curva de calibración, midiendo a esa longitud de onda la absorbancia de diferentes soluciones de concentración conocida, y estableciendo la correlación correspondiente entre la absorbancia y la concentración mediante una regresión lineal de los datos obtenidos. La curva se

calibración permite determinar fácil y rápidamente la concentración de las muestras extraídas del reactor electroquímico, siempre y cuando la magnitud de la concentración de la sustancia que absorbe, sea del orden de magnitud en que la ley de Lambert y Beer se cumple.

6.3 TÉCNICA

6.3.1 Potencial de operación del reactor.

Para establecer este potencial se arma el siguiente sistema:

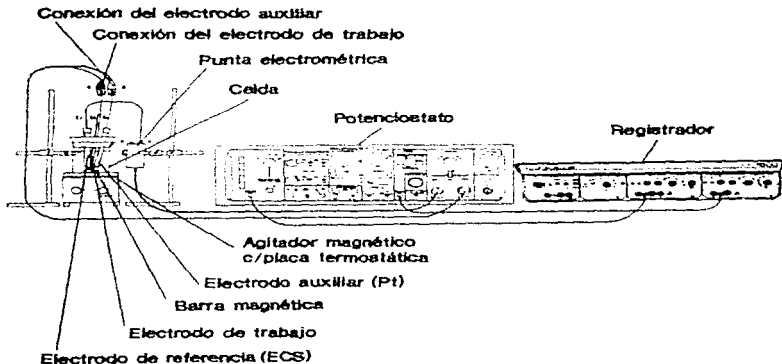


FIG. 6.3.1

Como electrodo de trabajo se instala un microelectrodo de platino, como referencia, un electrodo de calomel saturado, y como electrodo auxiliar, un electrodo de platino de mayor area que la del electrodo de trabajo. La solución a estudiar, es una solución de KI en agua a una concentración de 0.125 M, la cual se mantiene agitada durante todo el tiempo de la determinación para asegurar una concentración homogénea en toda la solución.

Posteriormente se hacen los preparativos pertinentes para el uso del potencióstato/galvanostato y el registrador, siguiendo las instrucciones dispuestas para ello en el capítulo 7 (manual de operación del potencióstato/galvanostato PG-SRV). Luego, se prepara el barrido de potencial fijando un potencial inicial E_i mediante los controles 13.14 y 15 * y un potencial final E_f con los controles 10.11 y 12. Después, se selecciona una rapidez de barrido de aproximadamente 10 mV/s con los controles 7.8 y 8. Se fija el papel en el registrador, y se ajusta el punto inicial de barrido.

Para obtener una gráfica con dimensiones adecuadas se requiere que la escala seleccionada para el eje de las X sea de 0.05 V/cm, y para el eje de las Y de 0.10 V/cm, con una salida de corriente del potencióstato de 1 mA/V que se selecciona con la perilla 26.

El barrido de potencial se inicia presionando el botón 1, teniendo cuidado de que durante la operación la pluma no sobrepase las dimensiones del papel, y de ser así, las escalas para X y Y se deberán modificar según el caso lo demande.

El potencial al que se registre la onda anódica, es el potencial al que se trabajará el reactor para estudiar su macrocinética⁽⁴⁾.

* Para identificar por número los controles y conectores del potencióstato/galvanostato, consulte la figura correspondiente en el manual de operación del capítulo 7.

6.3.2 Curva de calibración.

Para construir la curva de calibración necesitaremos de un espectrofotómetro, que en nuestro caso será el Spectronic 20. también necesitaremos de una solución de I₂/KI 0.001/1.0 M previamente preparada, un matraz aforado de 50 ml y agua destilada.

Con el matraz aforado, la solución de I₂/KI y el agua destilada, prepare las soluciones que se enlistan en la tabla y viértalas en diferentes matraces (tiempo estimado de preparación: 10 a 15 min).

Solución	A	B	C	D	E
Conc.	5.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	0
Vol I ₂ -KI	3 ml	2 ml	1 ml	0.5 ml	0 ml
Vol H ₂ O	47 ml	48 ml	49 ml	49.5 ml	50 ml

Tabla 6.3.1

Después de preparar las diversas soluciones, se conecta el aparato, y mientras se le deja calentar para que se estabilice, se preparan las celdas contenedoras de muestras, el paño para limpiarlas y el agua destilada para enjuagarlas en el momento que sea necesario.

Una vez que el aparato se ha estabilizado, se procede a calibrarlo a la longitud de onda máxima para ello, el 0.1 T se fija con la perilla izquierda en ausencia de muestra, y el 100 % T con la perilla derecha y una muestra de solución testigo. La solución testigo es aquella que se prepara con todos los componentes, excepto la especie que absorbe a la longitud de onda máxima. En nuestro caso, la especie que absorbe a la longitud de onda máxima es el I₂, y por lo tanto, esta es la especie que se excluye en la composición de dicha solución testigo.

La operación de calibración se repite tres veces antes de usar

el aparato.

Con el aparato ya calibrado, se inicia la medición de $\bar{X}T$ de las diferentes muestras patrón: cada una de ellas se introducirá en la celda, cuidando de que antes de llenarla, la celda misma se enjuague con la solución patrón que vamos a medir. También es necesario cuidar que el nivel de la solución en la celda sea el adecuado, y que la calibración del aparato sea la correcta antes de cada medición.

No olvide que la limpieza exterior de las celdas es un factor importante para obtener mediciones excelentes de absorbancia.

Los datos recabados en las mediciones se tabulan y se utilizan para trazar una gráfica de A vs C. Luego, mediante un análisis de regresión lineal, se determinan los parámetros m, b, y r y se reportan a un lado de la tabla como se ilustra a continuación.

Solución	Concentración	$\bar{X}T$	A
A	6.0×10^{-5}
B	4.0×10^{-5}
C	2.0×10^{-5}
D	1.0×10^{-5}
E	0

Regresión:

m = M^{-1}

b =

r =

Tabla. 6.3.2

Estos resultados se utilizarán en su momento para evaluar mediante lecturas de absorbancia, las concentraciones de las muestras de solución que se extraigan del reactor electroquímico.

6.3.3 Operación del reactor.

Para operar el reactor se deberá instalar un sistema en el que

el potenciostato tenga conectados como electrodo de trabajo, un microelectrodo de platino ($A_e = 7.853 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), como electrodo auxiliar un electrodo de platino de 7.0 mm de diámetro, y como electrodo de referencia, uno de calomel saturado. Estos tres se disponen dentro de un vaso de precipitados de 150 ml y se insertan en un tapón de hule, con un arreglo como lo muestra la fig. 6.3.2.

En el reactor se vierten 100 ml de la solución 0.1 M de KI y se conserva una muestra de esta solución para usarse como testigo.

Siguiendo las instrucciones necesarias, se hacen los arreglos para que el aparato potenciostato/galvanostato funcione como poten-

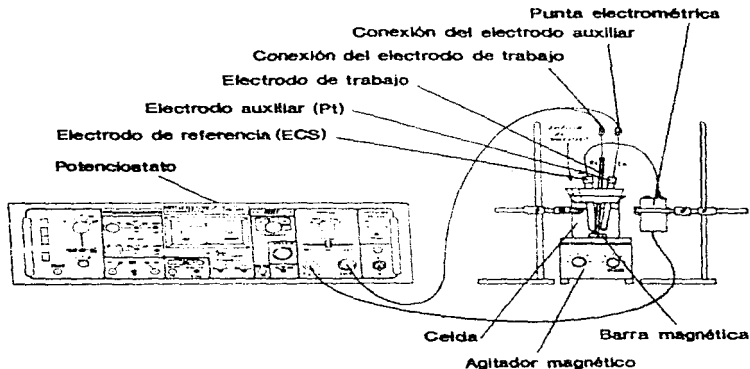


Fig. 6.3.2

ciostato^a, y mientras se hace esta operación, se debe evitar que la solución dentro del reactor sufra cualquier cambio de concentración: esto se logra, manteniendo al selector 32 fuera de la posición Ext.

Cuando ya se encuentra dispuesto el sistema y todo el resto del instrumental necesario, como son: cronómetro, pipeta de 10 ml, barra magnética, agitador magnético, paño de algodón y embudo de tallo corto, se fija entonces el potencial al que operará el reactor, el cual ya se determinó en un paso anterior de la técnica.

Cabe recordar en este momento dos cosas importantes, la primera es que para fijar el potencial de operación se necesita utilizar los controles 13, 14 y 15 ($E_1 = 0.5 \text{ V}$)^b, y la segunda es que para obtener una salida de señal de corriente adecuada, se recomienda fijar una escala de $1 \mu\text{A-V}$ usando los controles 23, 24 y 26.

Se puede iniciar el funcionamiento del reactor cuando ya se han cubierto todos los requisitos enumerados anteriormente y es solo hasta entonces cuando al mismo tiempo que se arranca el cronómetro, se inicia la electrosíntesis moviendo el selector 32 a la posición Ext; procurando que mientras dure la operación, la agitación siempre se mantenga uniforme dentro del reactor.

Las mediciones de transmitancia se hacen cada dos minutos a partir del momento en que se inicia el funcionamiento del reactor.

Las muestras se extraen del reactor usando una pipeta que se introduce por un orificio que se ha dispuesto para ello y después se vierten en la celda del espectrofotómetro para medir su transmitancia.

^a Consultar en el capítulo 7 las secciones: "Pasos para la preparación del equipo" y "Operación como potenciostato".

^b Para identificar por número los controles y conectores del potenciostato-galvanostato, consulte la figura correspondiente en el manual de operación del capítulo 7.

Cuando concluye la medición de transmitancia de una muestra, ésta se regresa al reactor por el mismo orificio por donde se extrajo, sólo que ahora se utiliza el embudo para poder verterla hacia el interior.

El procedimiento de muestreo anterior se repite hasta reunir de 20 a 30 lecturas de transmitancia (operación que dura entre 40 y 60 minutos).

Para obtener mejores resultados en cada lectura, se recomienda intercalar de dos a tres recalibraciones del aparato. Estas recalibraciones se efectúan utilizando la muestra testigo que desde un principio se apartó para eso.

Los datos obtenidos se registran en una tabla y juntamente con ellos los datos experimentales de corriente que les corresponden.

6.4 RESULTADOS

6.4.1 Potencial de operación del reactor.

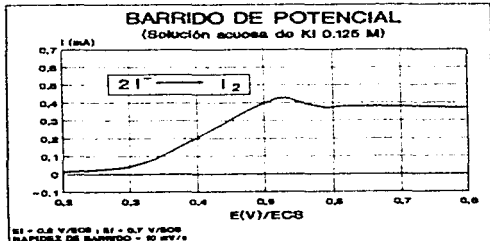


Fig. 6.4.1

En el estudio efectuado para determinar el potencial de operación del reactor electroquímico, se encontró que un barrido de potencial hacia valores positivos genera una onda a +0.5 V/ECS, la cual se asocia al proceso de oxidación de la especie I⁻. Es por esta razón que tal potencial se establece como el potencial de operación del reactor electroquímico.

6.4.2 Longitud de onda de máxima absorbancia.

La gráfica de absorbancia vs longitud de onda que se generó a partir de los datos obtenidos con el aparato Spectronic 20 para la especie I₂, presenta un máximo a una longitud de onda de 350 nm. Esto quiere decir que la longitud de onda de 350 nm, es la longitud de onda de máxima absorbancia para la especie y la óptima para llevar a cabo las determinaciones absorciométricas que se requieren durante el experimento.

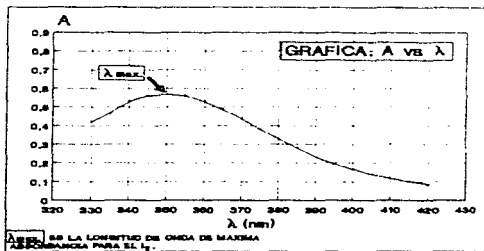


Fig. 6.4.2

6.4.3 Curva de calibración.

Tabla de resultados de la regresión lineal.

Solución	Conc. (M)	λT	A	Regresión	
A	6.0 E-5	17.0	0.27	$b = 0.00$ $m = \epsilon l = 12846.36 \text{ M}^{-1}$ $r = 0.99992$	
B	4.0 E-5	31.0	0.51		
C	2.0 E-5	56.6	0.25		
D	1.0 E-5	75.0	0.12		
E	0	100.0	0.00		

Tabla 6.4.3.

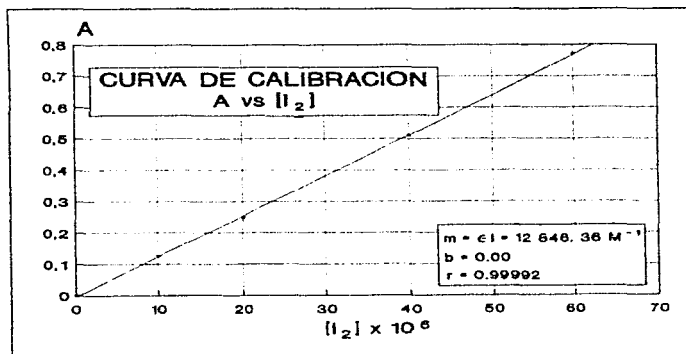


Fig. 6.4.3.

6.4.4 Resultados cinéticos de la operación del reactor.

t(min)	t(seg)	XT	A	C(t)	ln Co/C(t)	k
2	120	97.0	0.01	0.09999	0.2059 E-4	1.7161 E-7
4	240	88.0	0.05	0.09999	0.8589 E-4	3.5791 E-7
6	360	84.0	0.07	0.09998	1.1789 E-4	3.2747 E-7
8	480	78.0	0.11	0.09998	1.6800 E-4	3.5001 E-7
10	600	72.8	0.14	0.09997	2.1486 E-4	3.5777 E-7
12	720	68.0	0.17	0.09997	2.6079 E-4	3.6221 E-7
14	840	64.8	0.19	0.09996	3.0179 E-4	3.5828 E-7
16	960	60.0	0.22	0.09996	3.4544 E-4	3.5983 E-7
18	1080	57.0	0.24	0.09996	3.8017 E-4	3.5198 E-7
20	1200	53.8	0.27	0.09995	4.1922 E-4	3.4930 E-7
22	1320	50.2	0.29	0.09995	4.6607 E-4	3.5508 E-7
24	1440	47.8	0.32	0.09995	4.9921 E-4	3.4887 E-7
26	1560	45.0	0.35	0.09994	5.4004 E-4	3.4618 E-7
28	1680	42.0	0.38	0.09994	5.8671 E-4	3.4923 E-7
30	1800	40.0	0.40	0.09993	6.1972 E-4	3.4439 E-7
32	1920	37.8	0.42	0.09993	6.5900 E-4	3.4270 E-7
34	2040	35.7	0.45	0.09993	6.9667 E-4	3.4150 E-7
36	2160	34.0	0.47	0.09992	7.2968 E-4	3.3781 E-7
38	2280	32.0	0.49	0.09992	7.7070 E-4	3.3603 E-7
40	2400	30.5	0.51	0.09991	8.0319 E-4	3.3456 E-7
42	2520	28.5	0.54	0.09991	8.3905 E-4	3.3694 E-7
44	2640	27.0	0.57	0.09991	8.8587 E-4	3.3548 E-7
46	2760	25.0	0.60	0.09990	9.3778 E-4	3.3976 E-7
48	2880	23.7	0.62	0.09990	9.7390 E-4	3.3618 E-7
50	3000	22.0	0.66	0.09989	10.2437 E-4	3.4142 E-7
52	3120	20.6	0.69	0.09989	10.8224 E-4	3.4048 E-7
54	3240	19.5	0.71	0.09988	11.0592 E-4	3.4183 E-7
56	3360	18.4	0.75	0.09988	11.4513 E-4	3.3984 E-7
58	3480	17.3	0.78	0.09986	11.8885 E-4	3.4107 E-7
60	3600	16.4	0.78	0.09987	12.2812 E-4	3.3875 E-7

k_{prom.} = 3.4425 E-7 s⁻¹

Gráfica lineal de 1er orden construida con los datos de la Tabla 6.4.4

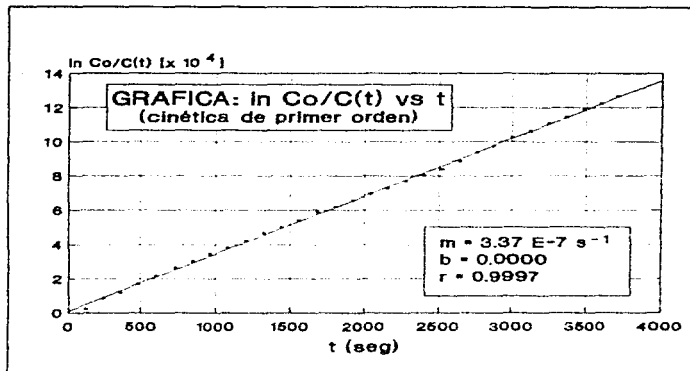


Fig. 6.4.4.

Regresión lineal de los datos representados en la gráfica de la Fig. 6.4.4.

$$m = k = 3.3756 \text{ E-}7 \text{ s}^{-1}$$

$$b = 0.0000 \text{ M}$$

$$r = 0.9997$$

Nota: Ver conclusiones 6.5.1.

6.4.5 Cálculo del coeficiente de transferencia de masa k

La expresión que utilizaremos para este cálculo es:

$$k = \frac{k}{a_e} \quad (\text{estudiada en la sección 6.1})$$

de la cual, no debemos olvidar que:

$$a_e = \frac{A_e}{V}$$

Entonces, si sabemos que:

$k = 3.3756 \text{ E-7 s}^{-1}$ (constante de rapidez de primer orden)

$V = 100 \text{ cm}^3$ (volumen de la solución en el reactor)

$A_e = 7.8539 \text{ E-3 cm}^2$ (área del microelectrodo de trabajo)

calculamos a_e

$$a_e = \frac{A_e}{V}$$

$$a_e = \frac{7.8539 \times 10^{-3} \text{ cm}^2}{100 \text{ cm}^3}$$

$$a_e = 7.8539 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

y la sustituimos en la ecuación $k = k/a_e$ para evaluar k

$$k = \frac{k}{a_e}$$

$$k = \frac{3.3756 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}}{7.8539 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}}$$

$$k = 4.297947 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

6.4.6 Resultados electrocinéticos de la operación del reactor.

t(seg)	I _{exp} (A)	X _{teo}	X _{exp}	J _{dexp} **	J _{dteo} **	β **
120	2.60 E-4	0.4050 E-4	0.2059 E-4	0.03310	0.04146	2.848 E-6
240	2.50 E-4	0.8101 E-4	0.8589 E-4	0.03183	0.04146	5.940 E-6
360	2.40 E-4	1.2151 E-4	1.1780 E-4	0.03055	0.04146	5.432 E-6
480	2.38 E-4	1.6201 E-4	1.6799 E-4	0.03034	0.04146	5.308 E-6
600	2.30 E-4	2.0251 E-4	2.1464 E-4	0.02928	0.04146	6.585 E-6
720	2.18 E-4	2.4301 E-4	2.6076 E-4	0.02775	0.04146	6.012 E-6
840	2.30 E-4	2.8350 E-4	3.0175 E-4	0.02928	0.04146	5.963 E-6
960	2.20 E-4	3.2400 E-4	3.4538 E-4	0.02801	0.04146	5.972 E-6
1080	2.40 E-4	3.6449 E-4	3.8008 E-4	0.03055	0.04146	5.841 E-6
1200	2.30 E-4	4.0498 E-4	4.1913 E-4	0.02928	0.04146	5.798 E-6
1320	2.10 E-4	4.4547 E-4	4.6596 E-4	0.02673	0.04146	5.660 E-6
1440	2.28 E-4	4.8596 E-4	4.9908 E-4	0.02903	0.04146	5.763 E-6
1560	2.30 E-4	5.2644 E-4	5.3989 E-4	0.02928	0.04146	5.745 E-6
1680	2.20 E-4	5.6693 E-4	5.8654 E-4	0.02801	0.04146	5.795 E-6
1800	2.30 E-4	6.0741 E-4	6.1963 E-4	0.02928	0.04146	5.719 E-6
1920	2.08 E-4	6.4789 E-4	6.5782 E-4	0.02648	0.04146	5.698 E-6
2040	2.20 E-4	6.8837 E-4	6.8643 E-4	0.02801	0.04146	5.667 E-6
2160	2.08 E-4	7.2885 E-4	7.2942 E-4	0.02648	0.04146	5.605 E-6
2280	2.02 E-4	7.6933 E-4	7.7041 E-4	0.02571	0.04146	5.609 E-6
2400	2.20 E-4	8.0980 E-4	8.0287 E-4	0.02801	0.04146	5.559 E-6
2520	2.00 E-4	8.5028 E-4	8.4873 E-4	0.02546	0.04146	5.591 E-6
2640	2.20 E-4	8.9075 E-4	8.8528 E-4	0.02801	0.04146	5.566 E-6
2760	2.30 E-4	9.3122 E-4	9.3732 E-4	0.02928	0.04146	5.637 E-6
2880	2.35 E-4	9.7169 E-4	9.7347 E-4	0.02992	0.04146	5.610 E-6
3000	2.30 E-4	10.1215 E-4	10.2375 E-4	0.02928	0.04146	5.664 E-6
3120	2.35 E-4	10.5262 E-4	10.6187 E-4	0.02964	0.04146	5.648 E-6
3240	2.25 E-4	10.9309 E-4	11.0531 E-4	0.02864	0.04146	5.663 E-6
3360	2.20 E-4	11.3354 E-4	11.4457 E-4	0.02801	0.04146	5.654 E-6
3480	2.25 E-4	11.7400 E-4	11.8625 E-4	0.02884	0.04146	5.658 E-6
3600	2.20 E-4	12.1446 E-4	12.3237 E-4	0.02811	0.04146	5.636 E-6

* A/cm² : ** g/l s

En la tabla anterior correspondiente a los resultados electrocinéticos tenemos que:

x_{teo} es la conversión fraccional teórica calculada aplicando la ecuación $x_{teo}(t) = 1 - \exp(-a_e k t)$

x_{exp} es la conversión fraccional experimental calculada a partir de los datos de concentración de I_2 que se evaluaron con la absorbancia de las muestras extraídas del reactor. La expresión que se usó para ello es: $x_{exp} = (C_0 - C(t)) / C_0$

$j_{d_{teo}}$ es la densidad de corriente límite teórica calculada a partir de los datos de k , n , F y $C(t)$ (mM) y aplicando la ecuación $j_{d_{teo}} = k n F C(t)$.

$j_{d_{exp}}$ es la densidad de corriente límite experimental calculada a partir de las lecturas de corriente I (A) y divididas entre el área superficial del electrodo A_e (cm²), de modo que:

$$j_{d_{exp}} = I / A_e$$

Las unidades de $j_{d_{teo}}$ y $j_{d_{exp}}$ son: A/cm²

β es el rendimiento de tiempo-espacio¹⁹, calculado con la expresión $\beta(t) = M C_0 (1 - \exp(-a_e k t))$, usando los datos de C_0 , a_e , k , M y t .

Nota: Ver conclusiones 6.5.2 y 6.5.5

6.5 CONCLUSIONES

6.5.1 La concordancia que existe entre los datos cinéticos obtenidos y el modelo de una cinética de primer orden, demuestra que esta reacción electroquímica puede manejarse como un proceso que sigue un modelo de cinética de primer orden. Así que no debemos olvidar que la cinética para este reactor electroquímico se comporta como de primer orden y que el proceso de difusión del material electroactivo hacia el electrodo es el paso lento que controla la rapidez de la

reacción. Este fenómeno de difusión, es un fenómeno que ocurre ante un proceso que por naturaleza es heterogéneo (electroquímica) y se halla representado, según se puede apreciar en la ecuación (6.6), por la constante k denominada coeficiente de difusión.

$$C(t) = C_0 \exp(-k t) \quad (6.6)$$

6.5.2 Como se puede observar (tabla 6.4.5), la conversión fraccional experimental X_{EXP} , no presenta gran diferencia con respecto de la conversión fraccional teórica X_{TEO} , hecho que confirma la veracidad del modelo utilizado.

6.5.3 Al observar las columnas de resultados (tabla 6.4.5) correspondientes a las densidades de corriente límite teórica y experimental ($J_{L,TEO}$ y $J_{L,EXP}$ respectivamente), se advierte que para cada una de las columnas en particular, las cantidades que en ellas se reportan, permanecen prácticamente constantes durante todo el tiempo de operación del reactor. Este hecho concuerda con lo esperado, ya que la concentración de la especie I^- , que es la directamente responsable de la magnitud de la corriente límite, también permanece prácticamente constante durante todo el tiempo de operación del reactor.

Las pequeñas variaciones que se logran apreciar de un dato experimental de corriente límite a otro subsecuente, se atribuyen principalmente a las imperfecciones del estado estacionario, es decir, son un resultado de la deficiencia de la agitación; aunque también es claro y preciso considerar que existe además de esta, otra razón lógica y natural por la que se genera una variación decreciente de la corriente límite: la disminución de la concentración de la especie elec-

troactiva, la cual, indudablemente ocurre durante el proceso de electrosíntesis como un fenómeno inherente a la operación del reactor electroquímico.

- 6.5.4 Si comparamos los valores de densidad de corriente límite teóricos j_{teo} , con los valores de densidad de corriente límite experimentales j_{exp} (tabla 6.4.5), advertimos que entre ellos, siempre existe una diferencia promedio. Esta diferencia, casi constante entre todo valor teórico y su correspondiente valor experimental, se puede explicar si pensamos en que quizá el área superficial reportada para el microelectrodo no es la real y entonces, como consecuencia de esta anomalía, el cálculo de las densidades de corriente límite experimental, siempre resultara ser diferente en una misma cantidad respecto de los valores teóricamente calculados.
- 6.5.5 Si en la tabla de la sección 6.4.5 observamos la columna correspondiente al rendimiento tiempo-espacio β , podemos advertir con relativa facilidad que en todo el intervalo de mediciones sólo hay un ligero descenso (casi imperceptible) del orden de 10^{-7} g/l s, pero que a pesar de ser tan pequeño y no totalmente uniforme, concuerda con la tendencia esperada, esto es: que al disminuir la concentración de la especie electroactiva se espera que la rapidez de transformación disminuya y con ello consecuentemente también el rendimiento tiempo-espacio.
- 6.5.6 Si analizamos con detenimiento el funcionamiento de este reactor, nos damos cuenta de que su capacidad para transformar
-
- Ver página 109, ecuaciones (6.12) y (6.13).

mar los reactivos en productos es muy deficiente, esto quiere decir que desde un punto de vista industrial, este reactor no se podría considerar apropiado para la producción, sin embargo, es importante señalar que el propósito por el cual se desarrolló este reactor, no es en última instancia la producción de una sustancia a escala industrial, sino más bien proporcionar a nivel de laboratorio un ejemplo funcional que permita estudiar la macrocinética y comportamiento de un reactor batch electroquímico.

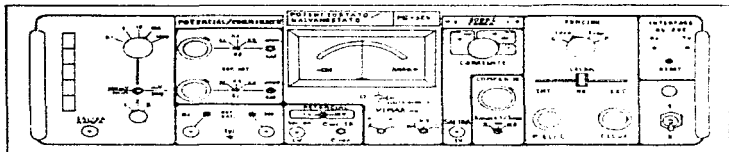
6.5.7 La razón por la cual en este reactor se genera tan poca cantidad de productos en un tiempo de operación relativamente prolongado, está directamente relacionada con un factor que es de suma importancia en ingeniería de reactores electroquímicos, este factor es precisamente el área del electrodo. Como podemos recordar, en nuestro caso se utilizó un microelectrodo como electrodo de trabajo, de tal manera que es de esperarse que la generación de productos durante la operación del reactor, resulte limitada a una pequeña cantidad a causa del área tan minúscula que caracteriza al electrodo de trabajo. Si observamos con detenimiento la ecuación (6.11) que evalúa la conversión fraccional $x(t) = 1 - \exp(-a_e t)$, nos podemos percatar de la influencia tan trascendente que posee el área del electrodo a_e sobre la cantidad de reactivos convertidos. Si a_e fuera grande, el término exponencial cambiaría más rápidamente con el tiempo y con él también la conversión, sin embargo como a_e es pequeña, entonces el cambio que se genera en el término exponencial es más pequeño conforme transcurre el tiempo y por lo tanto también la conversión.

CAPITULO 7

*MANUAL DE OPERACION DEL
POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO*

PG-3EV

**MANUAL DE OPERACION DEL
POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO
PG-3EV**



Descripción.

El modelo PG-3EV, combina en un solo gabinete, un potencióstato galvanostato, un generador de barrido y una interfase RS-232C. Con esta configuración, se satisfacen los requisitos de una gran cantidad de experimentos de laboratorio.

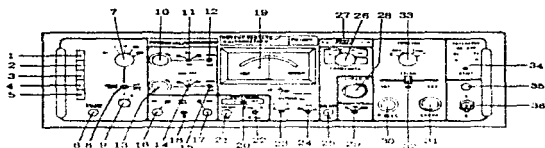
Características generales.

- .Generador de barrido interno.
- .Compensador de caída óhmica.
- .1 Amp. y 30 Volt, en contraelectrodo.
- .2 referencias externas.
- .Interfase RS-232C.

Algunas especificaciones.

- Alimentación: 117 V de c.a. $\pm 10\%$, 60 Hz.
- Consumo a plena carga: 100 VA.
- Temperatura de operación: 0 a 40°C.
- Voltaje de salida: ± 30 V.
- Corriente de salida: ± 1 A.
- Voltaje de referencia interna: $\pm 1, 2$ y 3 V.
- Resolución ± 2 mV.
- Exactitud: 0.2%.
- Linealidad 0.25%.
- Coefficiente de temperatura: ± 70 FFD.
- Dos voltajes externos: ± 10 V como máximo.
- Velocidad de barrido: desde 0.1 mV/seg a 500 V/seg
y desde 10 mV/min a 500 V/min.
en secuencia de 1-2-3.

Controles y conectores.



- 1 **Adentro:** BARRIDO, inicia un ciclo de barridos desde el potencial E_i hasta el potencial E_f , regresando a E_i .
Afuera: E_i , en esta posición se ajusta el potencial inicial E_i por medio del potenciómetro 13, el multiplicador 14 y el selector de polaridad 15, que posee una posición neutral en la que no se aplica ningún potencial. También aquí se ajusta el potencial de reposo del sistema electroquímico.
- 2 **Afuera:** E_i , potencial inicial.
- 3 **Adentro:** E_f , tensión en la que termina una rama desde E_i a E_f , si es que además se presiona el botón 1 de barrido.
- 3 **Afuera:** NO, en esta posición, el barrido se efectúa una sola vez al presionar el botón 1.
- 4 **Adentro:** RNF, en esta posición el barrido programado se repite.
Afuera: NO, aquí permite que el potencial varíe a la velocidad de barrido seleccionada.
- 5 **Adentro:** MANT, en esta posición se interrumpe el barrido, manteniendo el potencial o la corriente, según sea el caso, en el valor alcanzado hasta el momento en que se efectúe la interrupción.
- 5 **Adentro:** INV, interruptor que al ser cerrado, invierte el sentido del barrido, si es que éste se ha iniciado previamente.
- 6 Conector de salida de la tensión de suma entre 0 y $2E_i - E_f$, para ser aplicada a un registro externo.
- 7 Selector de la velocidad de barrido por decenas, desde 0.1 a 1000 mV/seg.
- 8 Selector de la velocidad de barrido en mV/seg o 100 mV/min.
- 9 Selector multiplicador de la velocidad de barrido $x1$, $x2$ y $x3$.
- 10 Potenciómetro de 10 vueltas, con 500 divisiones y una resolución de 2.4 y 6 mV según sea la posición del control 11.
- 11 Multiplicador $x1$, $x2$ y $x3$ del potencial seleccionado con el potenciómetro 10.
- 12 Selector que define la polaridad del potencial o corriente seleccionada mediante los controles 10 y 11.
- 13 Misma función que 10, pero selecciona el potencial inicial E_i .
- 14 Selector que define la polaridad del potencial o corriente elegida por 13 y 14.
- 16 Conector e interruptor que permite la entrada de una referencia externa, la cual se suma al potencial inicial. La entrada máxima es: $\pm 10V$.
- 17 Idéntico que 16, sólo sus para una segunda referencia externa.
- 18 Entrada para un plus de tierra.

- 19 Medidor análogo de potencial y corriente.
 20 Interruptor para seleccionar la máxima escala de tensión 1 o 10 V.
 21 Conector de salida de la tensión medida (1 Volt a fondo de escala).
 22 Selecciona la forma de medir la diferencia de potencial del electrodo de trabajo con respecto al de referencia. En la posición eR, la medida es directa. En la posición eR-IR correse la diferencia por el factor IR de acuerdo con lo ordenado con los controles 26, 23 y 23.
 23 Selecciona tensión o corriente.
 24 Selecciona el factor multiplicador de la escala de medición, x0.2, x0.5 v x1.
 25 Conector de salida de tensión, proporcional a la corriente de la celda (1 V a fondo de escala seleccionada con el control 26).
 26 Selector de la escala de máxima corriente.
 27 Indicadores luminosos. El rojo indica que se ha sobrepasado la escala de corriente seleccionada con 26 y 24. El verde indica que se está aplicando al control electrodo, un potencial mayor que el admitido por el equipo (30 volts).
 28 Potenciómetro de 10 vueltas para el ajuste de la resistencia compensadora.
 29 Selecciona la compensación de IR en K y 10R, en la posición NO se desconecta.
 30 Conector de la punta electrocrométrica para el electrodo de referencia.
 31 Conector de las terminales para la celda externa (electrodo de trabajo y electrodo auxiliar).
 32 Selector de celda. En la posición INT., prueba el equipo, en la posición NO, sin celda. En EXT. conecta el equipo a la celda externa. El selector debe ser llevado a la posición EXT., solo cuando se ha seleccionado la función correspondiente en el selector 33.
 33 Selector de función. Permite la selección de la operación como potenciómetro (P), o la operación como galvanómetro (G). También selecciona la posición de medición del potencial de reverse (Vp).
 34 Interruptor de presión para iniciar la comunicación entre el equipo y la computadora.
 35 Foco piloto, indicador de encendido.
 36 Interruptor para encender y apagar el equipo.

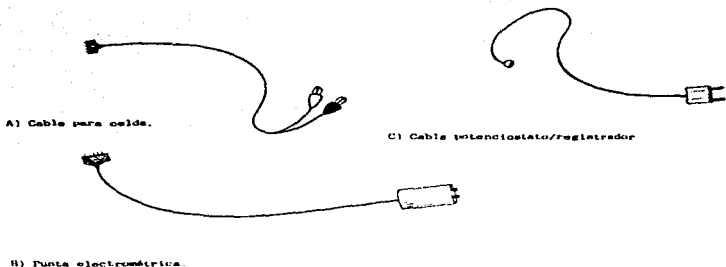
Preparación del equipo

Posición inicial de los controles.

Antes de conectar, es necesario verificar que los controles se encuentren en las siguientes posiciones:

Control	Posición	Control	Posición
1	NO	24	NO
20	eR	23a	A
23b	GRAB	24	0.1
23c	INT.	25	NO
26	10 mv	26	NO
27	1 V	27	NO
28	1 A		

Cables



Pasos para la preparación del equipo.

- 1) Conectar el aparato a la fuente de corriente.
- 2) Conectar el cable para la celda (cable A) en el conector 31 del potencióstato y su otro extremo a los electrodos: el cable negro al electrodo de trabajo y el rojo al electrodo auxiliar.
- 3) Conectar la punta electrométrica al aparato en el conector 30 y fijarla a un soporte universal.
- 4) Conectar el electrodo de referencia en el borne rojo de la punta electrométrica y verificar que los electrodos estén debidamente sumergidos en la solución.
- 5) Encender el aparato con el interruptor 36 y esperar 15 minutos para que se caliente.
- 6) Cambiar el control 23 a la posición 1 para medir corriente. La indicación en cualquier escala seleccionada debe ser menor a 0.1 A.
- 7) Ubicar el selector 33 en la posición Erep, el 22 en la posición E y el 32 en la posición EXT, para que con esto colócase el selector 20 y el multiplicador 24 en posición conveniente, se pueda leer en el indicador el potencial de referencia.
- 8) Pasar el selector 32 a la posición 10, 11, 12, 13 o a posición ERK y llevar el potencial por medio de 13, 14 y 15 al valor leído anteriormente.
- 9) Cambiar 22 a la posición EXT y efectuar el ajuste de este potencial hasta que el indicador colocado en su máxima sensibilidad marque cero.
- 10) Pasar nuevamente el selector 32 a la posición No.

Operación como potencióstato.

I) Operación simple.

- 11) Llevar la perilla 33 a la posición F (potencióstato) y el selector 32 a la posición EXT (la lectura de potencial debe ser muy cercana a cero; valor al que puede llegarse modificando levemente el potencial inicial con los controles 13, 14 y 15)
- 12) Se polariza la celda, aplicando el potencial deseado por medio de los controles 13, 14 y 15, o bien iniciando un ciclo de barrido por medio del selector 1 hacia el potencial final E_2 seleccionado, con una velocidad programada por medio de los controles 7, 8 y 9.
- 13) Finalmente el aparato está en condiciones para que se fije manualmente un potencial, o bien, para programar un barrido de potencial.

Notas:

- *En caso de usar una o dos tensiones de referencia, estas se usan a la tensión interna; para ello las llaves correspondientes a 16 y 17 se deben colocar en la posición 31.
- *En caso de efectuarse registros corriente-tiempo o potencial-corriente, se deben utilizar las salidas 25 de corriente y 21 de potencial. Y si se desea realizar un barrido de potencial puede utilizarse la salida de rampa 6 que sigue el potencial del electrodo de trabajo, descendiendo el potencial inicial E_1 .

II) Operación con generación de barrido y registro.

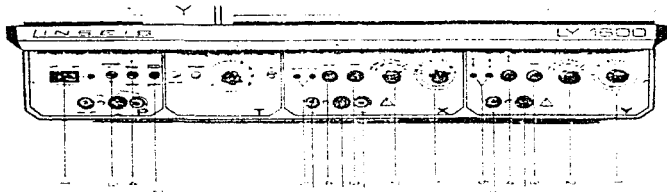
- 11) Conectar el aparato al registrador X-Y por medio de un cable tipo C, partiendo de sea del conector 6 o del conector 21 según se quiera o no eliminar el potencial inicial, y se enchufa a la unidad de control del registrador correspondiente a X. Este cable conducirá la señal de potencial al registrador.
- 12) Conectar con otro cable tipo C la salida de corriente 25 con la unidad de control correspondiente a Y del registrador.
- 13) Conectar el registrador verificando que el interruptor de corriente este apagado, la plumailla levantada, el control de operación en estado 25 y el interruptor electrónico para el papel desactivado.

IIa) Barrido.

- 14) Selecciona la polaridad del potencial (anódico o catódico) con el control 15.
- 15) Fija el valor del potencial inicial E_1 utilizando los controles 13 y 14. 13 fija el potencial y 14 lo multiplica $\times 1$, $\times 2$ o $\times 5$.
- 16) Rotar 1 a veces 10 y 15 para fijar el potencial final, solo que esta vez usando los controles 10, 11 y 12.
- 17) Fijar la velocidad de barrido con los controles 7, 8 y 9.
 - 7 selecciona factores multiplicativos de 1, 10, 10 y 1000.
 - 8 fija el modo 100 mV/min o el modo 1 mV/seg.
 - 9 proporciona factores multiplicativos adicionales $\times 1$, $\times 2$ y $\times 5$.
- 18) a) Para esperar un barrido de E_1 a E_2 :
 - poner el botón 2 (posición E_1)
 - poner el botón 1 (inicia el barrido desde E_1 hasta detenerse en E_2)

- b) Para regresar el barrido de E1 a E1:
 -oprima el botón 2 (posición E1)
 -oprima el botón 1 dos veces (inicia el barrido partiendo de E1 para después detenerse en E1).
- c) Para repetir el barrido, se oprime el botón 3 (REPETIR), y el barrido se repetirá indefinidamente hasta que nuevamente se oprima dicho botón.
- d) Mientras se está llevando a cabo el barrido, este se puede interrumpir y reiniciar con tan solo oprimir el botón 1. Pero si se desea mantener el potencial alcanzado hasta ese momento en tanto que dura la interrupción, para luego continuar el barrido a partir de ese valor, es necesario oprimir el botón 4 (MANT) para interrumpir, y después volverlo a presionar cuando se desee continuar el barrido.
- e) Si se desea invertir el sentido del barrido mientras este se lleva a cabo, solo es necesario presionar el botón 5 (INV) de inversión.

11b) Operación del registrador.



- 19) Encienda el interruptor 1 de la unidad de control 1 del registrador.
- 20) Fije el nivel aplicando el cambio electrostático con el interruptor 2.
- 21) Cambiar el control de operación de la posición atans B y la posición H (interruptor 3).
- 22) En las unidades de control X y Y, fijar las curvas del graficador con los controles 1 y 2.
Colocar los controles 1 en la posición cal, ya que en la posición var el ajuste es fino y debe ser resultado por los controles 3 que para nuestro caso no utilizaremos.
- 23) Ajustar la plúmilla con los controles 4 colocándola en H, arisen brevemente marcado en el panel. Los indicadores a los que se refieren señalando cuando la plúmilla se encuentra fuera de los márgenes de operación del registrador. Es posible que antes de que termine un barrido, la plúmilla alcance dichos márgenes, y en ese caso conviene, o cambiar la escala, o realizar el barrido en dos o más atans.
- 24) Bajar la plúmilla con el control 4.
- 25) Iniciar el barrido fijando los pasos (4) al (10).

CAPITULO 8

*CONCLUSIONES
OBSERVACIONES
Y
COMENTARIOS
GENERALES*

El primer experimento (Estudio de la adsorción de iones...) está orientado específicamente al estudio de los fenómenos que acontecen en la doble capa y como se puede apreciar, su desarrollo permite establecer conclusiones verdaderamente importantes acerca de esta región microscópica que rige el proceso electroquímico.

Entre las conclusiones más relevantes a las que se llegó como resultado de la observación y análisis de las curvas electrocapilares, están la que explica el porqué de la modificación de la tensión superficial con el potencial de electrodo, la que expone las razones del porqué un máximo electrocapilar se puede presentar a potenciales más negativos, y la que concierne acerca de porque dos o más curvas se fusionan en una sola a partir de un cierto potencial de electrodo. Todas estas conclusiones, junto con aquellas otras no mencionadas aquí, constituyen una base sólida para emprender un estudio posterior y más detallado de estos fenómenos.

Como se puede apreciar, aunque el experimento es relativamente sencillo, no por ello es menos importante y con menos perspectiva, sino al contrario, la facilidad para realizarlo en el laboratorio, sumada a su valiosa aportación de información, hacen de este un experimento adecuado para el estudio del comportamiento de la doble capa.

El segundo experimento (cap. 4, pag. 72) centra su atención en los fundamentos que sustentan la prueba de control difusional para un electrodo de gotas de mercurio que opera como electrodo de trabajo; analiza la ecuación que describe la relación que hay entre las diferentes variables (i , m y t) y establece las condiciones experimentales que se han de cumplir para que la prueba resulte válida.

La prueba se aplica a dos casos diferentes para comparar los resultados experimentales y formular conclusiones.

Se desarrolla toda una metodología experimental para poner en

evidencia si un proceso está o no gobernado por la difusión, y se introduce el método polarográfico como la técnica experimental para alcanzar dicho objetivo.

Se tiene la oportunidad de conocer más de cerca a los procesos que pueden aparecer junto con el proceso de intercambio de electrones dentro de un proceso electroquímico global y se confirma que bajo ciertas condiciones experimentales, tales procesos son capaces de influir en el proceso electroquímico global, al grado de convertirse en los limitantes de la rapidez. Aunque en nuestro caso sólo se muestran dos de estos procesos acoplados, son suficientes para ilustrar de forma general como es que un proceso global puede estar gobernado por un proceso acoplado.

En cuanto al trabajo de laboratorio podemos decir que éste presenta algunas dificultades de poca importancia, sobre todo en cuanto al funcionamiento óptimo del electrodo goteante, que aunque consideramos que es un problema que se supera con un poco de práctica, no está por demás advertir acerca de su dificultad para que se tomen las debidas precauciones. También podemos añadir que la obtención de los polarogramas y sus respectivos datos de tiempo de goteo t y flujo de mercurio m , pueden consumir mucho tiempo si no se tiene una organización y distribución adecuada del trabajo experimental.

No obstante las dificultades que se pudieran presentar, el experimento en su conjunto aporta elementos importantes que impulsan hacia un estudio más profundo y completo de la cinética electroquímica, entre estos elementos podemos mencionar primeramente al proceso reflexivo que se sigue para establecer el método de prueba, la asimilación del concepto de proceso acoplado, y el aprendizaje de una técnica experimental como lo es la polarografía, todos estos aportando para la formación en el campo de la electroquímica.

En contraste con el experimento anterior (prueba de control difusional...), el tercer experimento (pág. 80) dirige su atención

hacia el proceso de transferencia de electrones y para ello plantea las condiciones óptimas para estudiarlo. El modelo matemático que se propone está representado por una expresión que describe la dependencia de la velocidad de reacción electroquímica con la temperatura y es una relación análoga a la que propuso Arrhenius para los sistemas homogéneos.

En los antecedentes teóricos se reporta una serie de condiciones experimentales, entre las que destacan: una alta concentración de las especies electroactivas para propiciar que justo por encima de la capa de Helmholtz el potencial sea igual al potencial en el seno de la solución; la aplicación de una agitación que garantice un mezclado homogéneo y el uso de un microelectrodo como electrodo de trabajo para evitar la formación de una atmósfera rica en hidrógeno y oxígeno. Al parecer, tales condiciones fueron acertadas, ya que los resultados obtenidos durante el experimento concuerdan con el comportamiento esperado.

En cuanto al procedimiento de análisis de resultados, podemos concluir que es básicamente el mismo que se sigue en la cinética tradicional de sistemas homogéneos, sólo que ahora en lugar de la ecuación de Arrhenius, se sigue un modelo análogo y en lugar de manejar datos de rapidez de reacción, se manejan valores de flujo de corriente.

Finalmente no podemos dejar de mencionar la evidencia contundente que confirma el éxito del experimento y que es precisamente la correlación que se observa en los datos de la gráfica $\log i$ vs $1/T$, la cual también se ve reflejada en el valor del coeficiente de correlación ($r=0.998$) calculado estadísticamente.

El experimento (cuarto experimento) que se presenta en el capítulo 8 (pag 105), es un experimento que en varios aspectos es más extenso que los anteriores. En él se conjuntan parte de los conceptos teóricos y procedimientos de laboratorio ya expuestos con anterioridad y además se añaden otros para generar un marco

teórico-práctico más completo y elaborado.

Uno de los factores que le atribuyen al experimento una mayor diversidad en cuanto a técnicas experimentales se refiere, es el uso de la técnica absorciométrica para determinar la concentración del producto durante la operación del reactor.

La exposición concisa de la deducción de la expresión cinética y en general de las herramientas matemáticas que se requieren para el desarrollo y análisis del experimento, es una característica que se busca mantener en todo momento con el fin de lograr una exposición breve y amena de los elementos teóricos que sustentan el experimento sin que se pierda el interés en su lectura.

Entre los diversos conceptos que se aplican en este experimento, están aquellos que son de uso común en el área del diseño de reactores, como la conversión fraccional y la rapidez de reacción; a los cuales se suman otros de uso particular en electrosíntesis como son la densidad de corriente y el rendimiento tiempo-espacio.

La correlación de los datos experimentales con el modelo propuesto es una cualidad importante del experimento, que además de ser prueba contundente de que el modelo matemático es adecuado, es la mejor razón para considerar que el experimento es apropiado para caracterizar en el laboratorio el funcionamiento de los reactores batch electroquímicos.

La selección del potencial de trabajo y la determinación de la longitud de máxima absorbancia son dos procedimientos que se pueden omitir durante una sesión de laboratorio ordinaria. La razón de ello es que al omitirlos, se abrevia tiempo si tan sólo se consultan los datos reportados (pags. 118 y 119) en lugar de realizar todo el trabajo experimental que conduce a su determinación. Esto no quiere decir que la determinación de estos parámetros se considere irrelevante, sino solamente que su prioridad no es mayor a la que tiene la operación misma del reactor.

CONCLUSIONES

En general, en cuanto al trabajo experimental podemos concluir que en su conjunto se adapta a las demandas del laboratorio, pues no consume un tiempo mayor al que comunmente se dispone en cada sesión y además promueve el trabajo de equipo entre los alumnos.

Como se puede observar, los experimentos están dispuestos en orden creciente de complejidad, de tal forma que a medida que se avanza, se van incorporando conceptos nuevos y otros más se van depurando.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) L. Kiss., Kinetics of electrochemical metal dissolution. EISEVIER, New York 1988.
- (2) J. Avila y J. Genesá Llongueras., Más Allá de la Hércubre II: la lucha contra la corrosión. La Ciencia Desde México/79., Fondo de Cultura Económica., México 1989.
- (3) Faulkner L.R., Understanding Electrochemistry: some distinctive concepts., J. Chem. Educ., 60, [4], 262-4 (1983).
- (4) Weinberg Norman L., Electrosynthesis Technology. J. Chem. Educ., 60 [4], 268-270 (1983).
- (5) Bockris John O'M. and Reddy Azhaya K.N., Modern Electrochemistry Vol. 2, A Plenum/Tositta edition., New York 1973.
- (6) Costa J.M., Fundamentos de Electrodo: cinética electrodoica y sus aplicaciones. Ed. Alhambra S.A., Madrid 1981.
- (7) Atkins P. W. y Morrow J. C., Principios de Electroquímica. Cap. 34., Addison Wesley-Iberoamericana., Wilmington Delaware EUA 1991.
- (8) Wagenknecht, H.J., Industrial Organic Electroynthesis. J. Chem. Educ., 62, [4], 271-3 (1985).
- (9) Heitz Ewald and Kreyss Gerhard., Principles of Electrochemical Engineering. Caps. 3.4 y 5., Verlagsges. Seilbach, o b H. 1986.
- (10) Marin Dolores y Mandicuti Francisco., Double Layer. I. Qualitative Detection of Adsorption of Ions and Neutral Molecules on the Mercury Electrode and Excess Charge on the Electrode. J. Chem. Educ., 62, [5]

BIBLIOGRAFIA

(11) Chambers James G., Electrochemistry in the General Chemistry Curriculum., J. Chem. Educ. 60, [4], 259-62.

(12) Almagro H. Vicente., Polarografía., Alhambra., Madrid España 1971.

(13) Kreyea Gerhard., Electrical Control and Optimisation of the Electrochemical Batch Reactor., J. Chem. Tech. Biotechnol. 1980, 30, 587-94.

(14) Koehler W.A., Principles and Applications of Electrochemistry. Vol. II, pgs. 38 y 331., Jhon Wiley & Sons. Inc. New York 1943.

(15) Charlot Gaston., Chimie Analytique Quantitative. Vol. I, pag. 302. Masson Et C^{ie}, Editeurs., Paris 1974.

(16) Fry A. J., Synthetic Organic Electrochemistry. Cap. 3., Harper & row Ed., New York (1972).

(17) Moore Walter J., Fisicoquímica Básica. Cap. 17., Ed. Prentice-Hall Hispanoamérica, S.A., México D.F. 1986.

(18) Maron Samuel H. y Lando Jerome B., Fisicoquímica Fundamental. Cap. 14, Ed. Limusa., México 1978.

(19) Olgún Quñones S. y Montoya Vega F., Fundamentos de Electroquímica. Cap. 8., I.P.N., México 1988 .

(20) Ander Paul y Sonnnessa Anthony., Principios de Química: introducción a los conceptos teóricos. Cap. 4. Sec. III., Ed. Limusa., México 1973.

BIBLIOGRAFIA

(21) Bard Allen J., Electroanalytical Chemistry: a series of advances. Vol. 7. pag. 127.. Marcel Dekker Inc., New York and Basel 1975.

(22) Henry H. Bauer., Streaming Maxima in Polarography. Electroanalytical Chemistry: a series of advances. Vol. 10. page 169-270; Marcel Dekker Inc., New York and Basel 1975.

(23) Castellan Gilbert W., Fisicoquímica. Cap. 34., 2ª Ed. Addison-Wesley Iberoamericana., México 1973.